



Caractérisation de microparticules dans un système microfluidique par l'analyse du bruit électrochimique.

Noureddin Yakdi

► To cite this version:

Noureddin Yakdi. Caractérisation de microparticules dans un système microfluidique par l'analyse du bruit électrochimique.. Chimie analytique. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2015. Français. <tel-01349324>

HAL Id: tel-01349324

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01349324>

Submitted on 27 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388 – Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques / UMR 8235

CARACTERISATION DE MICROPARTICULES DANS UN SYSTEME MICROFLUIDIQUE PAR L'ANALYSE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE

Par Nouredin YAKDI

Thèse de doctorat – Spécialité Chimie-Physique

Soutenue le 27 novembre 2015 devant le jury composé de :

M. Huai-Zhi LI, Professeur à l'Université de Lorraine
M. Jean-François MANCEAU, Professeur à l'Université de Franche Comté
M. Hamid KOKABI, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie
Mme Marion WOYTASIK, Maître de Conférences à l'Université Paris Sud
M. Kieu NGO, Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie
M. François HUET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examinatrice
Co-encadrant
Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

La réussite de ce travail a été obtenue grâce au soutien et à l'aide de nombreuses personnes à qui je voudrais, à travers ces mots, exprimer ma gratitude. J'adresse tout d'abord un très grand merci à mes directeurs de thèse Monsieur [François HUET](#), le directeur du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) dans lequel j'ai eu l'honneur de réaliser ce travail, et Monsieur [Kieu NGO](#) qui m'a épaulé, encouragé et soutenu sur le plan personnel ainsi que professionnel. Je suis reconnaissant de la confiance que vous m'avez accordée, de votre encadrement de qualité, de vos conseils, de votre disponibilité, ainsi que pour m'avoir inculqué la patience et la rigueur nécessaires pour mener à bien ce travail scientifique. Merci encore fois [François](#) de m'avoir soutenu dans mes projets d'avenir.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Monsieur [Jean-François MANCEAU](#), Professeur à l'Université de Franche Comté, Monsieur [Huai-Zhi LI](#), Professeur à l'Université de Lorraine, qui sont les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Monsieur [Hamid KOKABI](#), Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et Madame [Marion WOYTASIK](#), Maître de Conférences à l'Université Paris Sud, qui ont examiné ce travail. Je les remercie tous pour leurs remarques constructives qui ont permis d'améliorer sensiblement la qualité de ce manuscrit.

J'ai eu la chance d'effectuer cette thèse dans un laboratoire riche en experts scientifiques. J'exprime ma sincère gratitude à [Vincent VIVIER](#) d'avoir pris sur son temps pour répondre à mes questions scientifiques. Je tiens à remercier [Mireille TURMINE](#) pour sa sympathie et pour avoir mis à ma disposition certains équipements. Un grand merci à [Maria](#) et [Carlos SANCHEZ](#) non seulement pour les discussions scientifiques mais aussi pour votre amitié et sympathie.

Au cours de ma thèse j'ai eu le plaisir de rencontrer des personnes formidables qui sont devenues au fil du temps des amis. J'aimerais, à travers ces quelques lignes, remercier particulièrement [Béatriz PUGA](#), [Ahmed FAKHRY](#), [Edgard NGABOYAMAHINA](#), [Ibtissam RESSAM](#), [Pierre AUBERTIN](#), [Marie](#)

STEFFENHAGEN, Stéphane HEURTAULT, Wenchao YU, Marie-Charlotte HORNY, Lionel CHAPUS, Adrien MOCAËR, Simon RANO, Larbi OULARBI, Achraf BLOUT, Wafaa QAFSAOUI, Alina LATUS-NOEL, Hélène CHEAP-CHARPENTIER ainsi que tous les doctorants et stagiaires du laboratoire que j’ai pu croiser durant ces trois années. Je n’oublie pas non plus mes collègues de bureau Margherita DI PISA et Pierluca MESSINA, mon « *hermano* » pour ton amitié sincère. Un merci tout particulier à Sara CHAKRI pour toutes les soirées de rédaction et d’invention de mots “*inexistants*” à des heures indues, sans oublier *Ilham* qui venait de temps en temps, merci encore pour ton humour, ton “*stress*” et les kilos en trop.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire que j'ai eu l'honneur de côtoyer et notamment Florence BILLON, Ozlem SEL, Ivan LUCAS, Emmanuel MAISONHAUTE et Hubert PERROT. J'aimerais aussi remercier les gestionnaires du laboratoire, Isabelle LEFEBVRE et Martine CHADUC, et la documentaliste, Véronique MARTIN, pour leur travail et leur participation. Je tiens à remercier également Daniel ROSE, Damien BRICAULT et Antoine LORET pour leur aide dans les réalisations électroniques et informatiques. Merci aussi à Axel DESNOYERS DE MARBAIX pour la fabrication des supports mécaniques qui ont été utilisés dans ce travail.

Je remercie à nouveau **Marion WOYTASIK** pour son aide lors de la réalisation des dispositifs microfluidiques à l'IEF. Je tiens également à remercier **Loïc BECERRA** pour sa participation à la fabrication des puces microfluidiques.

Mes sincères gratitude vont à mes *chers parents* et à mes frères *Waseem* et *Amir* pour leurs encouragements, leurs réconforts ainsi que leur soutien à tous les niveaux. Je sais que sans votre amour, je n'en serai jamais arrivé là. Je ne saurais assez vous remercier tous, mais j'espère qu'à travers ces lignes vous saurez reconnaître l'amour et toute la gratitude que je vous porte. Merci aussi à mes filles *Dana* et *Laura* pour votre amour et tout le bonheur que vous m'apportez.

SOMMAIRE

Liste des symboles	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. Microfluidique et miniaturisation	7
I.1.1. Physique des écoulements microfluidiques	7
I.1.2. Résistance hydraulique dans les microcanaux fluidiques et perte de charge	9
I.1.3. Mélange et diffusion en microfluidique	13
I.1.4. Autres phénomènes prépondérants ou négligeables	16
I.1.5. Avantages et inconvénients de la miniaturisation	16
I.2. Ecoulement diphasique en microfluidique	17
I.2.1. Génération et générateurs de gouttelettes et de bulles dans des microsystèmes fluidiques	19
I.2.1.1. La jonction en T et la jonction en Y	20
I.2.1.2. La jonction en croix (« cross-jonction »)	22
I.2.1.3. Écoulement focalisé (« focusing flow »)	23
I.2.1.4. Co-écoulements (« Co-flowing »)	24
I.2.1.5. Modes de génération	24
I.2.2. Paramètres influençant la génération et la taille de gouttelettes	27
I.2.2.1. Dimensions des canaux	27
I.2.2.2. Influence du débit des phases	27
I.2.2.3. Influence de la viscosité des deux fluides	28
I.2.2.4. Influence de la tension interfaciale	28
I.2.2.5. Influence de la mouillabilité	29
I.3. Techniques de détection et caractérisation de microparticules : état de l'art	30
I.3.1. Méthodes optiques	30
I.3.1.1. La microscopie optique	31
I.3.1.2. La diffraction laser	31
I.3.1.3. La spectroscopie Raman	32

I.3.1.4. Le comptage optique	32
I.3.2. Méthodes non optiques	34
I.3.2.1. Méthodes physiques	34
I.3.2.2. Méthode électrostatique	35
I.3.2.3. Méthode acoustique	35
I.3.2.4. Méthode basée sur la spectroscopie de masse	36
I.3.2.5. Méthodes électrique et électrochimique	36
Conclusion	41
Références	42
 CHAPITRE II : FABRICATION DES PUCES MICROFLUIDIQUES	 51
II.1. Salle blanche	51
II.2. La lithographie molle (soft)	53
II.2.1. Le PDMS	53
II.2.2. Silanisation de substrats en silicium	56
II.3. La photolithographie	57
II.3.1. Principe de la technique	57
II.3.2. Génération de masques	61
II.4. Dépôt physique par évaporation	61
II.5. Nettoyage des substrats	63
II.6. Réalisation des microsystèmes en PDMS contenant des microélectrodes côte à côte	65
II.6.1. Fabrication des microélectrodes	66
II.6.2. Fabrication de moule pour la lithographie molle	68
II.6.3. Réalisation des canaux microfluidiques et assemblage du microsystème	71
II.7. Fabrication des dispositifs microfluidiques contenant des électrodes en vis- à-vis	73
II.7.1. Réalisation des microélectrodes	74
II.7.2. Réalisation de la structure microfluidique et l'assemblage du microsystème	76
II.7.2.1. Utilisation de la résine SU-8	77
i) Développement de la résine SU-8 dans la microstructure	78

ii) Transfert d'une couche d'adhésion en SU-8 par estampillage, roulette en Téflon ou tampon en PDMS	80
iii) Collage par coton-tige	83
iv) Collage par un film sec	83
II.7.2.2. Utilisation du film sec « PerMX 3050»	84
i) Structuration des films secs	85
ii) Assemblage du dispositif en PerMX 3050	88
Conclusion	91
Références	92
 CHAPITRE III : TECHNIQUES DE MESURE	 95
III.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique	96
III.2. Le bruit électrochimique	101
III.2.1. Généralités	101
III.2.2. Principe de la mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte	102
III.3. Problématiques liées à la mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte à l'échelle micrométrique	106
III.3.1. Fréquence du signal d'excitation	106
III.3.2. Influence de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte	111
III.3.3. Bruit de fond	112
III.3.4. Capacité parasite des câbles	116
Références	119
<i>Annexe III.1 : Acquisition et traitement du signal</i>	120
 CHAPITRE IV : SIMULATION NUMÉRIQUE	 123
IV.1. Présentation du modèle utilisé	124
IV.1.1. Equations de Maxwell	124
IV.1.2. Conditions initiales et conditions aux limites	126
IV.1.3. Maillage	127
IV.1.4. Choix du solveur	128
IV.2. Tests préliminaires pour valider le modèle développé	129
IV.2.1. Modélisation d'une équation théorique	129
IV.2.2. Simulation de l'impédance d'un circuit $R_e + (R_t // C_{dl})$	130

IV.2.3. Modélisation des fluctuations de la résistance d'électrolyte induites par la présence d'une sphère isolante à la surface d'une électrode à disque	132
IV.3. Simulation du dispositif utilisé pour la caractérisation des billes à l'échelle millimétrique	134
IV.3.1. Géométrie et modèle	134
IV.3.2. Influence de la position de la bille	136
IV.3.3. Influence de la taille de la bille	139
IV.3.4. Influence de la distance entre les électrodes	142
IV.3.5. Influence du diamètre des électrodes	144
IV.3.6. Méthode pour caractériser la taille de billes	145
IV.3.7. Cas des billes très conductrices	148
IV.4. Simulation du dispositif microfluidique contenant des électrodes côte à côte	150
IV.4.1. Géométrie et modèle	151
IV.4.2. Étude théorique pour la caractérisation des microparticules dans le dispositif microfluidique	152
IV.4.2.1. Influence de la position de la microparticule	152
IV.4.2.2. Influence de la taille de la microparticule	156
IV.4.2.3. Élaboration d'une méthode pour caractériser les microparticules	157
IV.4.3. Optimisation de la géométrie pour la détection de particules de taille donnée	160
IV.5. Simulation du dispositif microfluidique contenant des électrodes en vis-à-vis	164
Conclusion	169
Références	171
CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA DETECTION ET CARACTERISATION DE BILLES OU PARTICULES	173
V.1. Détection et caractérisation de billes de taille millimétrique	173
V.1.1. Cas des billes isolantes passant au milieu des électrodes	175
V.1.1.1. Détection par la technique du bruit électrochimique	175
V.1.1.2. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques	177

V.1.1.3. Étude théorique de la vitesse des billes	181
V.1.2. Cas des billes isolantes passant près d'une électrode	182
V.1.3. Cas des billes métalliques	184
V.2. Détection et caractérisation de particules de taille micrométrique	184
V.2.1. Mesure de l'impédance du dispositif microfluidique	185
V.2.2. Caractérisation des gouttelettes d'huile	187
V.2.3. Utilisation de deux voies de mesure dans le canal de détection	193
Conclusion	194
Références	196
<i>Annexe V.1 : Précision sur le débit des pousse-seringues</i>	197
 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	 199
 Liste des figures	 209

LISTE DES SYMBOLES LATINS

\vec{B}	Induction magnétique
BF	Basse Fréquence
C	Capacité d'un condensateur
$c-c$	Crête-crête (pour une amplitude de signal)
C_{dl}	Capacité de la double couche électrochimique
C_h	Capacité hydraulique
C_x	Coefficient de traînée
Ca	Nombre capillaire
CPE	Elément à Phase Constante
CE	Contre-électrode (électrode auxiliaire)
D	Distance entre les électrodes
\vec{D}'	Déplacement électrique
d_e	Diamètre d'électrode
d_p	Diamètre de particule
D_p	Distance entre deux bouchons successifs circulant dans un microcanal
d_x	Longueur de microélectrode
∂_t	Dérivée par rapport au temps
\vec{E}	Champ électrique
ER	Electrode de Référence
ET	Electrode de Travail
f	Fréquence
f_e	Fréquence d'échantillonnage
g	Constante d'accélération de la gravité
G	Gain d'amplification
h	Distance correspondant à une hauteur
\vec{H}	Champ magnétique
HF	Haute Fréquence
I	Courant
i_{100}	Courant alternatif à 100 kHz
ImZ	Partie imaginaire de l'impédance
J	Densité de courant
\vec{J}_e	Densité de courant externe
\vec{J}_i	Densité de courant généré par le champ électrique
L ou l	Distance correspondant à une longueur
l_y	Dimension suivant l'axe oy dans les coordonnées cartésiennes
l_z	Dimension suivant l'axe oz dans les coordonnées cartésiennes
L_p	Longueur de gouttelette/bulle en forme de bouchon
\vec{n}	Vecteur Normal à la surface
P	Pression ou force par unité de surface
Pe	Nombre de Péclet
Q	Débit
Q	Caractéristique de l'impédance d'un CPE
Q_c	Débit de la phase continue
Q_d	Débit de la phase dispersée
R, r	Résistance
R_e	Résistance d'électrolyte

$\langle R_e \rangle$	Résistance d'électrolyte moyennée
R_{ea}	Résistance d'électrolyte en l'absence de particule
R_{ep}	Résistance d'électrolyte en présence d'une particule
R_h	Résistance hydraulique ou résistance hydrodynamique
Re	Nombre de Reynolds
ReZ	Partie réelle de l'impédance
R_t	Résistance de transfert de charge
S	Surface
t	Temps
t_0	Instant auquel une particule passe à la position verticale $z = 0$
t_b	Durée du bas du transitoire de ΔR_e
t_h	Durée du haut du transitoire de ΔR_e
tpm	Tour par minute
T.F	Transformée de Fourier
v	Vitesse
\bar{v}	Vitesse moyenne
v_{ter}	Vitesse terminale des billes tombantes
V	Potentiel ou tension
V_{100}	Tension alternative à 100 kHz
V_{Re}	Tension mesurant la résistance d'électrolyte
$\langle V_{Re} \rangle$	Tension mesurant la résistance d'électrolyte moyennée
w	Distance correspondant à une largeur
We	Nombre de Weber
x	Coordonnée cartésienne sur l'axe Ox
y	Coordonnée cartésienne sur l'axe Oy
z	Coordonnée cartésienne sur l'axe Oz
Z	Impédance

LISTE DES SYMBOLES GRECS

α	Exposant dans l'impédance d'un CPE
$\Delta I(t)$	Fluctuation du courant
ΔR_e	Variation ou fluctuation de la résistance d'électrolyte
$\Delta R_{e,max}$	Valeur maximale de la variation de la résistance d'électrolyte
$\Delta R_{e,norm}$	Variation de la résistance d'électrolyte normalisée
$\Delta V(t)$	Fluctuation du potentiel
$\Delta Z_t $	Fluctuation du module d'impédance à fréquence donnée (f)
ϵ_0	Permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
ϵ_r	Permittivité relative du milieu
Φ	Fraction volumique des sphères en suspension
φ	Phase de l'impédance
Γ	Volume
γ	Tension interfaciale
η	Viscosité dynamique
η_c	Viscosité de la phase continue
η_d	Viscosité de la phase dispersée

κ	Conductivité électrique statique
λ	Périmètre
ρ	Masse volumique
ρ_{ch}	Densité volumique de charges électriques
ρ_s	Résistance de surface
Ψ	Densité spectrale de puissance
ω	Pulsation = $2\pi f$

LISTE DES ACRONYMES

AOP	Amplificateur Opérationnel
BE	Bruit Electrochimique
EDP	Equations aux Dérivées Partielles
DMDCS	DiMethylDiChloroSilane
d.s.p. ou Ψ	Densité spectrale de puissance
DWL	Direct Writing Laser
IEF	Institut d'Electronique Fondamentale
INSP	Institut des NanoSciences de Paris
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
PDMS	PolyDiMéthySiloxane
PEB	Post-Exposition Bake
PGMEA	Propylène Glycol Monométhyle Ether Acétate
PLB	Post Lamination Bake
PVD	Physical Vapor Deposition
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SDS	DodécyleSulfate de Sodium
TMCS	TriMethylChloroSilane
UV	Ultra-Violet

INTRODUCTION



INTRODUCTION GENERALE

La microfluidique est un domaine de recherche ayant une forte expansion depuis une vingtaine d'années, due à la diversité de ses applications dans différents domaines. On peut citer les nouveaux dispositifs d'analyse médicale et de tri de micro-objets qui sont basés sur les phénomènes d'écoulement aux échelles micrométriques. Les techniques utilisées pour la caractérisation de ces micro-objets dans les systèmes microfluidiques sont souvent basées sur des technologies optiques (colorant, fluorescence, laser,). Bien que possédant de nombreux avantages, elles présentent l'inconvénient de dépendre de la visibilité du volume de mesures ainsi que du réglage nécessaire de la distance focale du système d'observation. L'objectif principal de ce travail de thèse est de démontrer la possibilité d'utiliser la technique du bruit électrochimique dans les systèmes microfluidiques comme technique alternative, ne nécessitant pas de visualisation du domaine d'étude, pour la caractérisation des microparticules. A notre connaissance, sur le plan international, cette technique n'a jamais été appliquée dans les microsystèmes.

La technique du bruit électrochimique consiste à mesurer les fluctuations du potentiel, du courant, de l'impédance et/ou de la résistance d'électrolyte, générées par les processus électrochimiques sur une électrode. Les phénomènes élémentaires à l'origine des fluctuations ne sont pas accessibles par les techniques électrochimiques classiques, comme la voltampérométrie cyclique ou l'impédance électrochimique, car celles-ci donnent des informations moyennées dans le temps et sur la surface de l'électrode, et ne renseignent donc que sur le comportement moyen de l'électrode. Au contraire, la technique du bruit électrochimique permet de fournir des informations sur les événements qui provoquent ces fluctuations comme la taille et la densité de bulles de gaz lors d'un dégagement gazeux en milieu liquide [1], la position ou la trajectoire d'une particule devant une électrode [2], la composition d'une émulsion huile-eau [3], etc. Les travaux menés au LISE sur le bruit électrochimique remontent aux années 1970 [4] et au début des années 1990 une instrumentation spécifique [5] a été mise au point pour mesurer simultanément les fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel (ou de courant). Cette technique s'avère très utile pour étudier les événements élémentaires qui sont à une échelle semi-macroscopique et que l'on rencontre principalement dans les systèmes diphasiques impliquant une phase

dispersée (bulles gazeuses, gouttelettes d'huile, particules solides...) dans un milieu liquide conducteur.

Les mesures de bruit électrochimique réalisées au cours de ces travaux de thèse sont essentiellement centrées sur l'analyse des fluctuations de la résistance d'électrolyte et celles de l'impédance en haute fréquence, pour identifier les corrélations entre les signaux mesurés et les caractéristiques des particules (taille, nombre, etc.). La résistance d'électrolyte entre deux électrodes conductrices, R_e , est une quantité physique qui exprime l'opposition de l'électrolyte au passage du courant électrique. Elle dépend de la taille des électrodes et de la distance entre ces dernières ainsi que de la nature, de la conductivité et de la température de l'électrolyte. La présence d'une particule plus ou moins conductrice vis-à-vis de l'électrolyte entre ces deux électrodes change la valeur de R_e (figure 1) et la mesure de cette variation, ΔR_e , permet d'obtenir des informations sur la particule (taille, position, ...) habituellement obtenues par des techniques optiques.

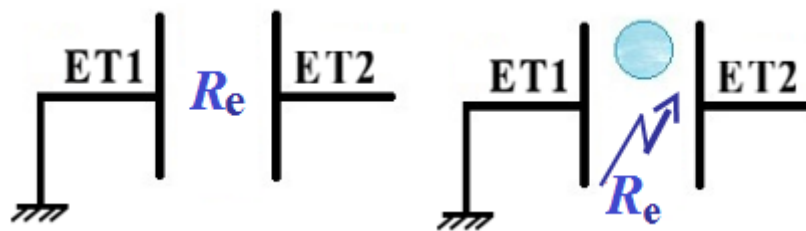


Figure 1 : Passage d'une particule entre deux électrodes (ET1 et ET2) immergées dans un électrolyte qui provoque une variation de la valeur de la résistance d'électrolyte entre elles.

La première étape de ces travaux a consisté à étudier la possibilité de remonter aux paramètres de taille et position d'une particule à partir de la mesure de la variation de R_e en utilisant des billes modèles de taille millimétrique que l'on a fait tomber dans des positions précises entre deux électrodes de taille millimétrique immergées dans un électrolyte conducteur. En parallèle des mesures expérimentales, des simulations numériques reposant sur un modèle théorique ont été effectuées dans le but d'étudier l'influence sur la résistance d'électrolyte des paramètres comme la taille de la bille, la taille de l'électrode, la distance entre les électrodes ou la position relative de la bille par rapport aux électrodes. L'intérêt de cette simulation est double : elle permet de valider les mesures expérimentales et d'optimiser les paramètres à fixer pour l'application pratique de la caractérisation de billes de tailles données.

L'étape suivante a consisté à réaliser des systèmes microfluidiques avec des électrodes métalliques intégrées de taille micrométrique pour appliquer la technique du bruit électrochimique à la caractérisation de microparticules. Les difficultés liées à la miniaturisation et à la manipulation à cette échelle micrométrique ont conduit à proposer parfois plusieurs solutions, qui sont présentées dans ce manuscrit, pour la réalisation des systèmes.

La dernière étape a consisté à caractériser, dans les microsystèmes réalisés, des bulles d'air et des gouttelettes d'huile générées grâce aux propriétés de l'écoulement de deux fluides immiscibles à cette échelle micrométrique. Ces bulles et gouttelettes ont été caractérisées par des mesures de bruit électrochimique confortées par des simulations numériques donnant les variations de R_e dues à une microparticule circulant dans les microsystèmes réalisés. Les bulles et les gouttelettes ont été filmées lors de leur passage devant les électrodes de mesure pour déterminer leur forme et leur taille et valider les mesures de bruit.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante. Le premier chapitre présente des généralités sur le domaine de la microfluidique, sur les principes et notions théoriques sur les écoulements dans les systèmes microfluidiques, sur les domaines d'application ainsi que sur les avantages et les inconvénients des microsystèmes. Ce chapitre montre brièvement les forces mises en jeu pour générer des gouttelettes d'huile ou des bulles d'air dans les microcanaux. Une étude bibliographique a également été menée pour présenter l'état de l'art sur les méthodes de détection et de caractérisation de microparticules utilisées en microfluidique.

Le second chapitre est consacré à la fabrication des microsystèmes. Les principes des techniques de fabrication des puces microfluidiques utilisées dans ces travaux sont introduits dans un premier temps. Dans un deuxième temps, les étapes de fabrication d'un dispositif contenant des électrodes placées côte-à-côte dans les canaux microfluidiques sont décrites. Un deuxième dispositif microfluidique contenant des microélectrodes positionnées en vis-à-vis a également fait l'objet de travaux durant la thèse. La fabrication de ce dispositif présente des difficultés sérieuses pour intégrer des microélectrodes à l'intérieur des microcanaux et pour aligner précisément des électrodes face à face. La dernière partie de ce chapitre explique les problèmes rencontrés lors de la réalisation de ce dispositif et présente tous les tests réalisés afin de dépasser ces problèmes.

Le troisième chapitre décrit les principes des techniques de mesures électrochimiques utilisées dans ces travaux, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique et le bruit électrochimique. Il détaille également les problématiques liées à l'application de ces techniques dans les systèmes miniaturisés où la taille réduite des microélectrodes a imposé de mettre au point une nouvelle méthode de mesure des variations de résistance d'électrolyte.

Le quatrième chapitre est le fruit des simulations numériques réalisées au cours de cette thèse pour étudier l'influence de différents paramètres jouant un rôle sur la détection et la caractérisation des particules. Il décrit tout d'abord le modèle utilisé ainsi que les tests préliminaires réalisés pour valider ce modèle. Il présente ensuite les simulations ayant pour objectif de modéliser les variations de résistance d'électrolyte mesurées pendant les expériences réalisées à l'échelle millimétrique et à l'échelle micrométrique, les différents paramètres ayant une influence sur ΔR_e étant précisés dans cette partie. La fin de ce chapitre est consacrée à comparer les valeurs de ΔR_e dans les deux configurations de microsystèmes envisagées (électrodes en vis-à-vis ou côte-à-côte).

Le dernier chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus par les techniques électrochimiques. La première partie est consacrée aux expériences réalisées à l'échelle millimétrique en utilisant des billes modèles et les résultats sont comparés à ceux obtenus par la simulation numérique. La deuxième partie présente les mesures réalisées pour la détection de gouttelettes d'huile et de bulles d'air circulant dans le microsystème contenant des électrodes côte-à-côte. Elle montre également l'utilisation de la simulation numérique décrivant le microsystème utilisé pour exploiter ces résultats et caractériser les gouttelettes et les bulles. Une comparaison de la taille des particules obtenue par la technique du bruit électrochimique avec celle obtenue par imagerie à l'aide d'une caméra digitale est abordée à la fin de cette partie. Ce chapitre se termine par une présentation des mesures réalisées simultanément sur deux paires d'électrodes placées à des endroits différents dans le même microcanal. Ce genre de mesures permet de détecter les déformations que les particules peuvent subir au cours de leur passage dans les microcanaux, ainsi que leur vitesse.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Sahar, *Investigation of water electrolysis by spectral analysis, I. Influence of the current density*, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 683–696.
- [2] V. Bouet, J. Fransaer, F. Huet, G. Maurin, J. P. Célis, *Electrochemical resistance noise during composite plating*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 436–446.
- [3] H. Bouazaze, F. Huet, R. P. Nogueira, *A new approach for monitoring corrosion and flow characteristics in oil/brine mixtures*, Electrochim. Acta 50 (2005) 2081–2090.
- [4] G. Blanc, *Identification des processus déterministe et stochastique régissant une interface métal-électrolyte. Application à l'analyse du bruit électrochimique*, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1976).
- [5] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Real-time measurement of electrolyte resistance fluctuations*, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) L82–L84.

CHAPITRE

I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. MICROFLUIDIQUE ET MINIATURISATION

La microfluidique est la science qui étudie les écoulements de fluides dans des canaux de taille micrométrique [I-1]. Elle est également considérée comme une technologie car ce terme définit aussi la fabrication des dispositifs microfluidiques. Depuis la forte évolution des technologies de fabrication à l'échelle micrométrique dans les années 2000, la microfluidique est devenue comme étant une discipline à part entière car son champ d'applications touche plusieurs domaines tels que la physique, la chimie, la biologie, la médecine et l'environnement. Elle présente pour ces domaines une révolution semblable à celle apportée par les microprocesseurs à l'électronique et l'informatique.

La miniaturisation des techniques d'analyse comme la chromatographie liquide ou l'électrophorèse [I-2] dans les années 1990 a conduit à la naissance des premières applications de la microfluidique. Ces dernières ont beaucoup progressé dans les années 1995 avec l'intégration de méthodes de détection optique et l'amélioration de cellules de séparation. Les premiers dispositifs microfluidiques ont démontré que les composants fluidiques pouvaient être miniaturisés et intégrés ensemble, ce qui a conduit au concept de « laboratoire sur puce » ("Lab-on-a-Chip" en anglais), de la même façon qu'un circuit microélectronique est un ordinateur sur puce. Depuis lors, un énorme intérêt a vu le jour pour exploiter pleinement le potentiel de cette approche, surtout pour concevoir des appareils d'analyses sur puce. En conséquent, le nombre d'innovations et de publications sur la microfluidique a explosé récemment.

I.1.1. PHYSIQUE DES ECOULEMENTS MICROFLUIDIQUES

En réduisant les dimensions des systèmes, la miniaturisation introduit un comportement physique différent dans le domaine de la fluide. Elle n'introduit pas des interactions physiques nouvelles mais change l'équilibre entre les forces mises en jeu dans le système : par exemple, à l'échelle micrométrique les forces de gravité deviennent négligeables devant les forces capillaires ou visqueuses s'exerçant sur un fluide.

L'équation de Navier-Stokes définit le comportement d'un écoulement d'un fluide Newtonien (sa viscosité ne varie pas avec la contrainte appliquée) incompressible [I-3] :

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (\text{I.1})$$

où \mathbf{v} est la vitesse du fluide en m.s^{-1} , η sa viscosité en Pa.s , ρ sa masse volumique en kg/m^3 et \mathbf{g} l'accélération de la gravité. Les termes à droite de l'équation correspondent aux forces hydrauliques, de viscosité et de gravité. Un autre terme ($\rho \mathbf{E}$) peut s'ajouter lorsqu'un champ électrique \mathbf{E} est appliqué dans le cas d'un écoulement électrophorétique [I-4].

Les termes de convection à gauche de l'équation sont non linéaires, ce qui va jouer sur la nature des écoulements suivant l'importance de ce terme. Une manière permettant d'évaluer la contribution des différentes forces consiste à examiner le rôle des longueurs caractéristiques dans plusieurs nombres sans dimension [I-5].

Le nombre de Reynolds (Re) compare les forces d'inertie avec les forces visqueuses selon la relation :

$$Re = \rho \cdot l \cdot \bar{v} / \eta \quad (\text{I.2})$$

où \bar{v} et l sont respectivement la vitesse moyenne du fluide et une longueur typique d'échelle comme la hauteur du canal fluidique par exemple. Pour des valeurs élevées de Re , les forces d'inertie sont importantes et induisent des instabilités menant l'écoulement à la turbulence. On peut observer expérimentalement ceci à partir des valeurs de quelques milliers de Re mais certains motifs peuvent apparaître bien avant, par exemple pour $Re = 10$ en présence d'obstacles [I-3]. En microfluidique, la réduction d'échelle implique une réduction du nombre de Re et une faible valeur de Re correspond à un écoulement non turbulent, dit laminaire.

Comme l'écoulement en microfluidique est généralement laminaire, le terme convectif peut être négligé. De plus, à cette petite échelle, le terme exprimant les forces de gravité est aussi négligeable devant les forces importantes de viscosité. L'équation (I.1) devient alors, pour l'écoulement en microsystème :

$$\nabla p = \eta \Delta \mathbf{v} \quad (\text{I.3})$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Stokes. Dans ce cas, les lignes d'écoulement sont régulières (figure I.1), ce qui conduit à des écoulements reproductibles sans fluctuations [I-6].

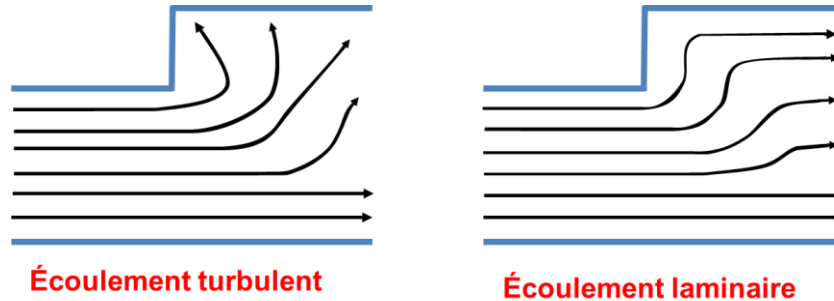


Figure I.1 : Ecoulements turbulent et laminaire.

Lorsque l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible se fait entre deux plaques parallèles sous l'effet d'un gradient de pression uniforme, il est dit « écoulement de Poiseuille ». La résolution de l'équation de Stokes dans ce cas montre que la vitesse d'écoulement a un profil parabolique comme le montre la figure I.2.

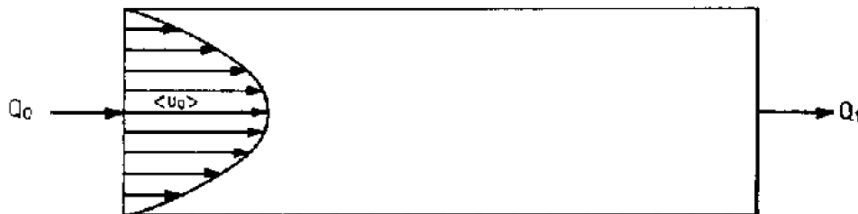


Figure I.2 : Profil parabolique de la vitesse lors d'un écoulement de Poiseuille [I-7].

I.1.2. RESISTANCE HYDRAULIQUE DANS LES MICROCANAUx FLUIDIQUES ET PERTE DE CHARGE

La taille du canal a une influence sur l'écoulement du fluide. En effet, plus cette taille est petite, plus l'écoulement est difficile. Par analogie avec le courant électrique, la résistance des canaux, qui exprime l'opposition à l'écoulement, peut être définie par une résistance R_h , appelée résistance hydraulique ou parfois résistance hydrodynamique [I-8]. Elle correspond au rapport entre la perte de charge ΔP par unité de longueur l et le débit Q du fluide :

$$\Delta P / l = R_h Q \quad (\text{I.4})$$

Cette équation (Loi d'Hagen–Poiseuille) est tout à fait similaire à la loi d'Ohm dans le domaine électrique ($\Delta V = R I$) qui relie la différence de potentiel ΔV entre deux points sur un fil électrique de résistance R parcouru par un courant I . La résistance hydraulique s'exprime selon le système international des unités en Pa.s.m^{-3} ou $\text{kg.m}^{-4}.\text{s}^{-1}$.

Le concept de la résistance hydraulique est fondamental pour caractériser des microcanaux dans un système microfluidique. Cette résistance est proportionnelle à la viscosité du fluide et à la longueur du canal l et elle est inversement proportionnelle à la section du canal. Le tableau I.1 [I-9] donne des expressions de R_h pour différentes sections de canal ainsi que quelques valeurs numériques dans le cas où le fluide en écoulement est simplement de l'eau.




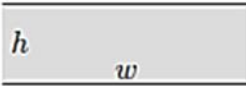
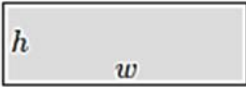
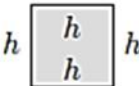
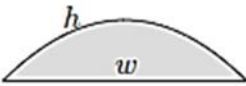

Forme		R_h expression	R_h [$10^{11} \frac{\text{Pa.s}}{\text{m}^3}$]
cercle		$\frac{8}{\pi} \eta L \frac{1}{a^4}$	0.25
ellipse		$\frac{4}{\pi} \eta L \frac{1 + (b/a)^2}{(b/a)^3} \frac{1}{a^4}$	3.93
triangle		$\frac{320}{\sqrt{3}} \eta L \frac{1}{a^4}$	18.5
deux plaques		$12 \eta L \frac{1}{h^3 w}$	0.40
rectangle		$\frac{12 \eta L}{1 - 0.63(h/w)} \frac{1}{h^3 w}$	0.51
carré		$28.4 \eta L \frac{1}{h^4}$	2.84
parabole		$\frac{105}{4} \eta L \frac{1}{h^3 w}$	0.88
arbitraire		$\approx 2 \eta L \frac{P^2}{A^3}$	–

Table I.1 : Expressions de la résistance hydraulique R_h pour différentes formes de la section d'un canal. Les valeurs numériques correspondent aux paramètres ($\eta = 1 \text{ m.Pa.s}$ (eau), $L = 1 \text{ mm}$, $a = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $b = 33 \text{ }\mu\text{m}$, $h = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $w = 300 \text{ }\mu\text{m}$) [I-9].

On peut noter que pour une viscosité donnée, il est possible d'orienter, scinder ou bloquer l'écoulement dans un canal ou un réseau de canaux en jouant sur ses dimensions.

Lorsque deux (ou plus) canaux de différentes largeurs se connectent en série (figure I.3), la résistance hydraulique résultante est égale à la somme des résistances hydrauliques des canaux sous la condition que le nombre de Reynolds reste petit et que l'on néglige la perte de charge liée au changement brutal de la largeur des canaux à leur intersection :

$$R_h = R_{h1} + R_{h2} \quad (I.5)$$

Étant donné que le débit dans tous les canaux connectés en série est constant ($Q = Q_1 = Q_2$) et que la pression totale est égale à la somme des pressions dans les différents canaux, la loi d'Hagen–Poiseuille s'écrit alors :

$$\Delta P / l = (R_{h1} + R_{h2}) Q \quad (I.6)$$

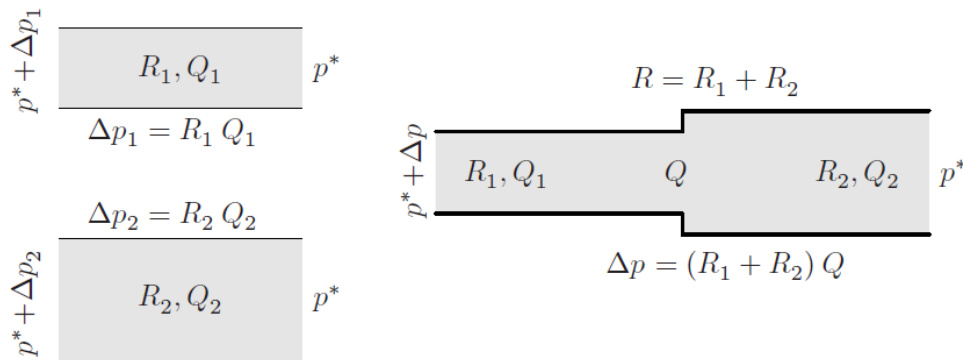


Figure I.3 : Couplage en série de deux canaux de résistance hydraulique R_1 et R_2 . La loi d'additivité des résistances hydrauliques est valable dans la limite des nombres de Reynolds faibles [I-9].

Dans le cas où les canaux se connectent en parallèles (figure I.4), la résistance hydraulique résultante s'écrit, toujours sous la condition de faible nombre de Reynolds :

$$R_h = (1/R_{h1} + 1/R_{h2})^{-1} \quad (I.7)$$

Dans ce cas, la différence de pression est constante et le débit total est égal à la somme des débits de tous les canaux.

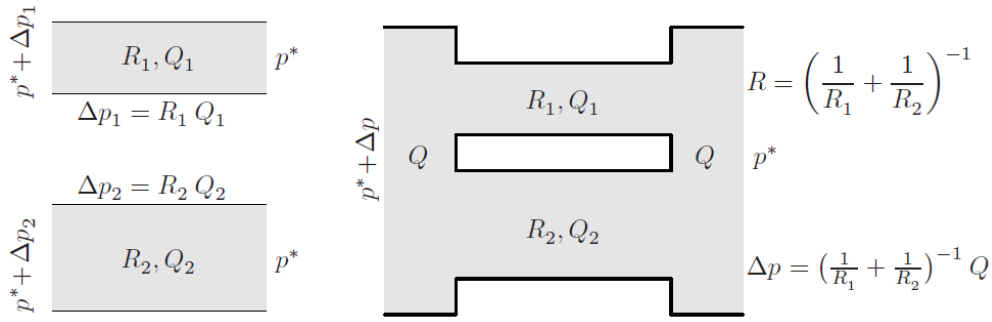


Figure I.4 : Couplage en parallèle de deux canaux de résistance hydraulique R_1 et R_2 . La loi d'additivité des inverses des résistances hydrauliques est valable dans la limite des nombres de Reynolds faibles [I-9].

Les formes similaires des lois d'Ohm et d'Hagen-Poiseuille montrent que la chute de pression et le débit (volume Γ par unité de temps) sont analogues respectivement à la chute ohmique et au courant électrique (charge q par unité de temps). Pour aller encore plus loin dans les similitudes, la capacité électrique ($C = dq/dV$) correspond à la capacité hydraulique donnée par la relation :

$$C_h = - d \Gamma / dp \quad (\text{I.8})$$

Cette capacité a un sens car ni les fluides réels ni les canaux ne sont totalement rigides. Ils présentent une élasticité qui peut induire un changement de leurs volumes (figure I.5). Le signe moins dans l'équation précédente prend en compte le fait que le volume diminue quand la pression augmente.

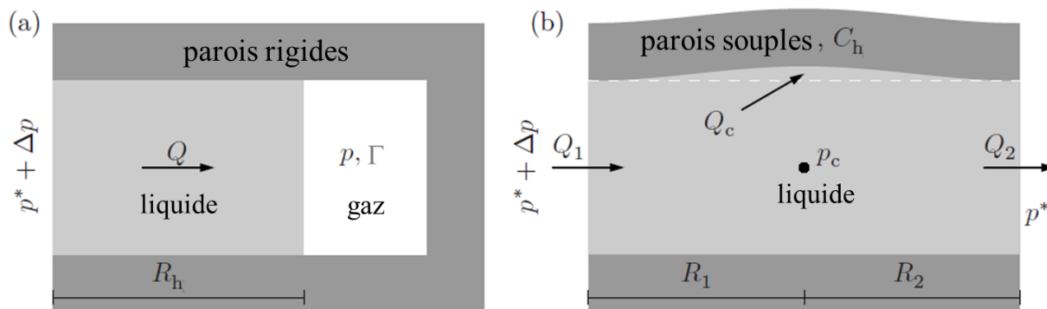


Figure I.5 : Schéma expliquant l'effet de la capacité hydraulique dans les microcanaux [I-9].

L'unité de mesure de la capacité hydraulique est m^3/Pa dans le système international des unités. La capacité peut être considérée constante en général, ce qui permet d'écrire $C_h = \Delta \Gamma / \Delta P$. Il est possible grâce aux technologies actuelles de la microfluidique de réaliser

des éléments dont la capacité hydraulique est variable en utilisant des matériaux élastiques dont les formes changent en fonction de la quantité de liquide qu'ils reçoivent.

La perte de charge dans les microsystèmes fluidiques dépend aussi d'autres paramètres :

- i) La longueur des microcanaux : plus elle est grande, plus la perte de charge est importante.
- ii) Le diamètre hydraulique D_h qui est définie par l'équation :

$$D_h = 4 A / \lambda \quad (\text{I.9})$$

où A est l'aire de la section du canal et λ le périmètre du canal en contact avec le liquide. Plus D_h est petit, plus la perte de charge est importante. En effet, les forces de frottement deviennent plus importantes et le fluide a plus de difficulté à s'écouler dans le canal.

- iii) La vitesse : plus elle est importante, plus les forces de frottement sont importantes, ce qui induit une perte de charge importante.

Étant donné que les dimensions des microcanaux mises en jeu en microfluidique sont faibles, la perte de charge est généralement importante.

I.1.3. MELANGE ET DIFFUSION EN MICROFLUIDIQUE

Un écoulement laminaire comme ceux observés en microfluidique a un effet direct sur le mélange de deux fluides miscibles. En effet, ces derniers forment un écoulement stratifié comme le montre la figure I.6.

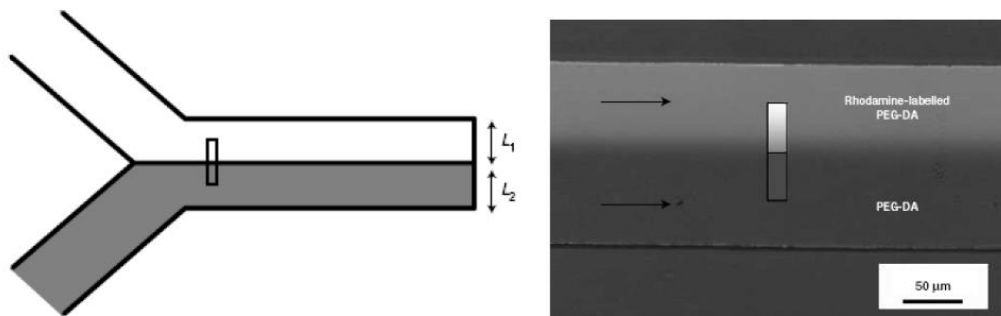


Figure I.6 : Ecoulement stratifié de deux solutions colorées [I-10].

Par ailleurs, le transport d'espèces dans un écoulement est généralement dû à deux phénomènes : convectif et/ou diffusif. Un bon moyen de comparer l'importance de ces phénomènes dans un écoulement est d'introduire le nombre de Péclet (Pe) :

$$Pe = v l / D \quad (\text{I.10})$$

où v , l et D sont respectivement la vitesse de l'écoulement, la longueur caractéristique du système et le coefficient de diffusion qui est généralement proportionnel au carré de la longueur du canal dans laquelle la diffusion apparaît. Une analyse dimensionnelle simpliste du nombre de Péclet peut s'avérer trompeuse en microfluidique. En effet, le mélange de deux fluides devrait être dominé par la convection. Pourtant, du fait que leurs écoulements sont laminaires et forment un stratifié, le transport des espèces, et donc leur mélange, a lieu lentement par diffusion à l'interface de ces deux fluides comme le montre la figure I.7.

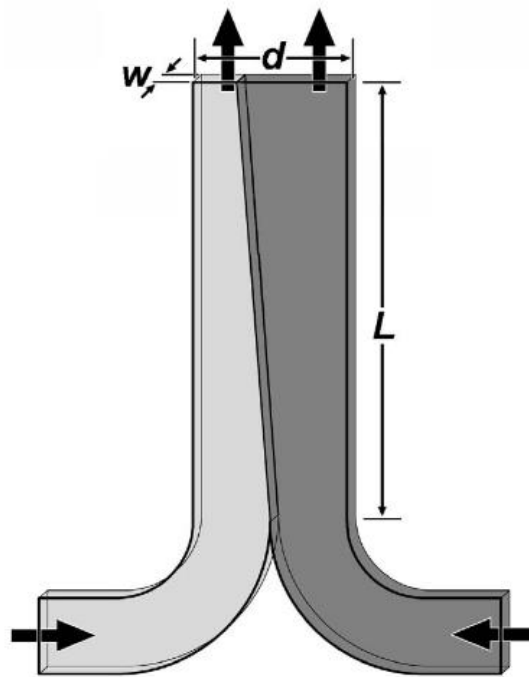


Figure I.7 : Exemple montrant que le mélange en microfluidique est dominé par la diffusion à l'interface de deux fluides dont un contient un traceur fluorescent [I-10].

Le mélange lent en microfluidique peut être exploité pour accéder aux propriétés physico-chimiques d'un liquide tels que son pH, sa viscosité [I-11] ou bien la concentration d'une espèce donnée [I-10]. Tice *et al.* [I-12] se sont servis de ce phénomène pour séparer temporairement des réactifs en amont du site de génération dans le but d'étudier le mélange

dans une gouttelette. Takayama *et al.* [I-13] ont montré qu'au sein d'un système microfluidique où l'écoulement est laminaire, un objet d'intérêt (une cellule par exemple) peut être soumis à des variations localisées de concentration ou de soluté afin d'étudier sa réponse. Kenis *et al.* [I-14] ont aussi exploité ce type d'écoulement avec absence de mélange pour générer des structures fines à l'interface de deux fluides.

À l'inverse, le faible mélange en microfluidique pose parfois des problèmes lors des applications impliquant une réaction rapide entre deux espèces transportées par deux fluides ou lors des études de cinétique rapide. Il faut noter que plusieurs travaux de recherche ont montré la possibilité d'améliorer le mélange dans les systèmes microfluidiques en jouant sur la géométrie et/ou le débit ainsi que sur le type de l'écoulement. A titre d'exemple, Knight *et al.* [I-15] ont pu diminuer le temps de mélange en focalisant le flux d'un des deux fluides à mélanger. Ils ont utilisé de très hauts rapports de débit entre ces fluides pour montrer qu'il est possible de former des nappes fluides dont la largeur est proche de 30 nanomètres (figure I.8). Le temps de mélange à l'intérieur du jet formé était de l'ordre d'une dizaine de microsecondes.

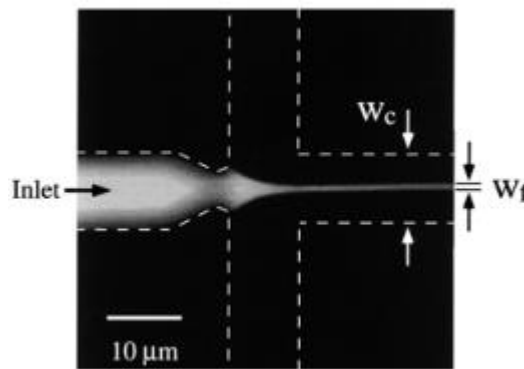


Figure I.8 : Géométrie en système microfluidique permettant de focaliser un flux de fluide, ce qui conduit à un mélange rapide. W_c est la largeur du canal et W_f la largeur du flux [I-15].

Song *et al.* [I-16] ont utilisé un canal en serpentin afin d'obtenir un bon mélange, comme le montre la figure I.9. D'autres méthodes peuvent aussi être utilisées.

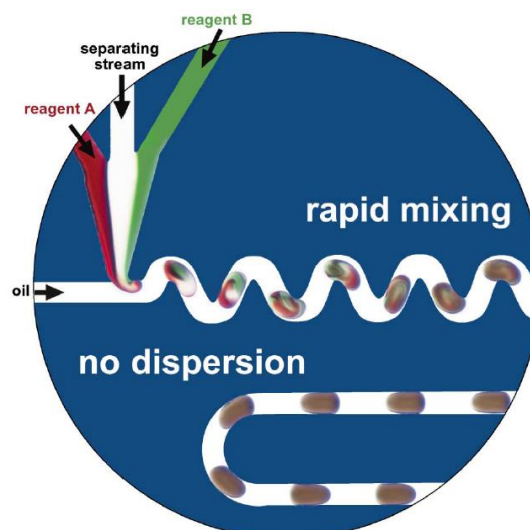


Figure I.9 : Microcanal en serpentin pour faciliter le mélange dans les systèmes microfluidiques [I-16].

I.1.4. AUTRES PHENOMENES PREPONDERANTS OU NEGLIGEABLES

La stabilité de la chaleur s'établit particulièrement rapidement en microsystème du fait des faibles dimensions. Cela permet d'éviter plus facilement les problèmes d'échauffement dus à la dissipation visqueuse dans l'écoulement.

La force de gravité est négligeable devant les autres forces mises en jeu dans les microsystèmes. En effet, les faibles dimensions de ces systèmes réduisent l'influence de la force de gravité qui dépend de la masse sur laquelle le champ de pesanteur s'applique.

L'effet le plus marqué de la réduction d'échelle est le grand rapport surface sur volume qui joue un rôle important dans le développement de la chimie et de la physique de l'interface pour différentes applications.

I.1.5. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA MINIATURISATION

Le grand avantage de miniaturiser les systèmes fluidiques réside principalement dans le fait d'utiliser de petits volumes de fluide et ainsi de réduire la consommation de réactifs lors des analyses. Cela diminue les coûts et les quantités de produits de déchets ainsi que les temps d'analyse. Le grand rapport surface sur volume facilite le transfert de chaleur, ce qui permet un changement rapide et un contrôle précis de la température dans ces systèmes. Ceci

est intéressant dans le cas de réactions exothermiques car cette propriété aide à éliminer l'accumulation de chaleur "hot spots" qui conduit à des réactions secondaires indésirables ou même à des explosions [I-17]. De plus, les petites dimensions de ces dispositifs facilitent le phénomène de diffusion qui est plus rapide, ce qui permet d'accélérer certaines réactions.

Par opposition, le travail en microsystemes présente quelques inconvénients. Par exemple, il est difficile de nettoyer des canaux de taille micrométrique, il est donc indispensable de fabriquer plusieurs microsystemes au lieu d'un seul pour une application donnée, ce qui a évidemment un coût. Le mélange faible dans les microsystemes est également un inconvénient dans certaines applications.

Parmi les nombreuses applications des systèmes microfluidiques en chimie, en biologie et en physique, beaucoup sont basées sur la dispersion d'une phase fluide dans une autre phase fluide immiscible, par exemple pour générer des bulles d'air ou des gouttelettes d'huile dans un liquide [I-18]. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

I.2. ECOULEMENT DIPHASIQUE EN MICROFLUIDIQUE

Le nombre croissant de procédés industriels souligne l'importance des écoulements diphasiques, en particulier ceux impliquant deux phases où une phase liquide ou gazeuse est dispersée à diverses échelles dans une phase liquide continue. En microfluidique l'utilisation d'écoulements diphasiques permet de dépasser certaines limitations telles que le faible mélange ou la dispersion des composés tout en conservant ses atouts. Parmi les différentes applications de cet écoulement, la fabrication d'objets microscopiques (émulsions ou microparticules par exemple), la synthèse en chimie et l'analyse biologique ou chimique sont les axes principaux.

Lorsque deux fluides immiscibles sont introduits dans un microcanal, trois types d'écoulement stable peuvent être observés :

- i) Un écoulement stratifié où les deux fluides s'écoulent parallèlement l'un à l'autre dans le canal [I-19], comme dans le cas de deux fluides miscibles (figure I.6).

- ii) Un écoulement à gouttelettes ou à bulles où un fluide (phase dispersée) forme des gouttelettes ou des bulles à l'intérieur d'un deuxième fluide immiscible (phase continue). Les gouttelettes ou les bulles microfluidiques formées peuvent présenter deux formes, une forme sphérique si leur taille est inférieure à la dimension du microcanal ou une forme allongée (bouchon ou « plug » en anglais), si leur longueur est supérieure à la dimension du microcanal [I-19].
- iii) Un écoulement annulaire où un des deux fluides s'écoule à proximité des parois et un filet continu du deuxième fluide se crée au milieu du canal. C'est une forme dérivée de l'écoulement stratifié lorsque la vitesse superficielle totale est augmentée [I-20].

Zhao *et al.* [I-21] ont montré ces formes pour un écoulement diphasique kérosène/eau (figure I.10). Lorsque ces deux fluides se croisent, des gouttelettes de kérosène dans l'eau sont formées. Ils ont également montré que la taille des gouttelettes diminue lorsque le débit d'eau augmente. D'autre part, un écoulement stratifié s'établit (figure I.10.d) quand le débit de kérosène augmente. Par contre, quand le débit total (débit eau et débit kérosène) est élevé, on observe un écoulement annulaire.

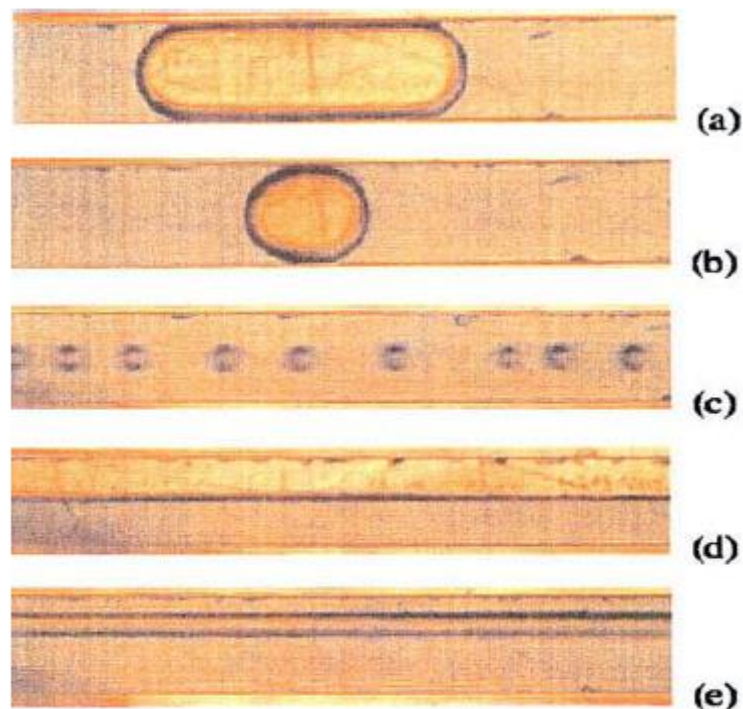


Figure I.10 : Différents types d'écoulement diphasique en microfluidique. Dans cet exemple les fluides non miscibles sont le kérosène et l'eau distillée. (a), (b), (c) écoulement à gouttelettes ; (d) écoulement stratifié, (e) écoulement annulaire [I-21].

Guillot et Colin [I-22] ont déterminé les conditions permettant de maintenir un écoulement stratifié de l'eau dans l'huile dans des microcanaux de section carrée. De leur côté, Dessimoz *et al.* [I-19] ont pu déterminer les conditions pour obtenir un écoulement stratifié et un écoulement à gouttelettes pour un système eau-toluène. Les différentes formes d'écoulement dépendent du nombre de Reynolds et du nombre capillaire qui sera défini dans le paragraphe suivant. Concernant l'écoulement annulaire, Guillot *et al.* [I-20] ont étudié la stabilité d'un jet d'une solution aqueuse et visqueuse dans des capillaires cylindriques contenant de l'huile. Ils ont également déterminé les paramètres jouant sur la transition entre un jet et un régime de gouttelettes en recherchant la nature des instabilités provoquant cette transition.

L'écoulement stratifié présente quelques intérêts. Par exemple, Surmeian *et al.* [I-23] ont utilisé un écoulement stratifié (eau/solvant organique/eau) comme une membrane biologique permettant le transport de solutés. Ils ont envisagé d'appliquer ceci au transport de médicaments à travers cette membrane. Guillot *et al.* [I-11] ont montré la possibilité de calculer la viscosité d'un fluide à partir d'un écoulement stratifié en mesurant le déplacement de l'interface entre les deux fluides quand la viscosité de l'autre fluide est connue. Leur technique a l'avantage d'utiliser de très faibles quantités de fluides. La gamme de mesure de la viscosité par cette technique est de l'ordre de 10^{-3} à 70 Pa.s.

L'écoulement à gouttelettes peut être utilisé pour la fabrication d'objets microscopiques (émulsions ou microparticules) et la synthèse en chimie en haut débit. Dans ce travail, nous nous concentrons sur ce type d'écoulement.

I.2.1. GENERATION DE GOUTTELETTES ET DE BULLES DANS UN SYSTEME MICROFLUIDIQUE

L'écoulement à gouttelettes (ou à bulles lorsque la phase dispersée est gazeuse) peut s'expliquer par la domination des forces de cisaillement que la phase continue exerce sur la phase dispersée en déformant l'interface entre ces deux fluides immiscibles. Le nombre capillaire (Ca) caractérise ce phénomène en comparant ces forces avec les forces interfaciales qui réagissent contre le cisaillement. Ce nombre adimensionnel est défini par la relation :

$$Ca = \eta \cdot v / \gamma \quad (I.11)$$

où v est la vitesse du fluide (m.s^{-1}), η sa viscosité (Pa.s) et γ la tension interfaciale entre les deux fluides (N.m^{-1}). On peut ainsi définir un nombre Ca pour chaque phase : Ca_d pour la phase dispersée et Ca_c pour la phase continue. Le nombre capillaire a des valeurs inférieures à 1 à l'échelle micrométrique. Un autre nombre adimensionnel comparant les forces d'inertie aux forces interfaciales est parfois utilisé pour décrire le phénomène de formation de goutte. Ce nombre, appelé le nombre de Weber (We), est aussi le résultat de la multiplication du nombre capillaire (I.11) par le nombre de Reynolds (I.2) :

$$We = Re.Ca = \rho v^2 l / \gamma \quad (\text{I.12})$$

De la même manière, on peut définir un nombre de Weber pour la phase continue We_c et un autre pour la phase dispersée We_d . Ce nombre prend aussi des valeurs inférieures à 1 dans les systèmes microfluidiques. Il faut noter que la géométrie dans laquelle ces fluides se croisent ainsi que les propriétés physico-chimiques de ces derniers jouent un rôle important dans la génération de gouttelettes. Les 4 techniques les plus courantes pour générer des gouttelettes, qui sont basées sur la géométrie de l'intersection entre les deux phases, sont décrites dans les paragraphes ci-dessous.

I.2.1.1. LA JONCTION EN T ET LA JONCTION EN Y

Cette première technique est la plus simple et la plus utilisée pour générer des gouttelettes de manière contrôlée au sein de microcanaux. Thorsen *et al.* [I-24] étaient les premiers à avoir proposé d'utiliser la jonction en T où la phase continue circule dans un canal principal et la phase dispersée est apportée perpendiculairement par un canal secondaire (figure I.11). Ils ont montré que le détachement de la gouttelette est lié à une compétition entre les forces de cisaillement résultantes des forces visqueuses qui tendent à détacher la gouttelette et les forces capillaires tendant à retenir la gouttelette dans le canal secondaire.

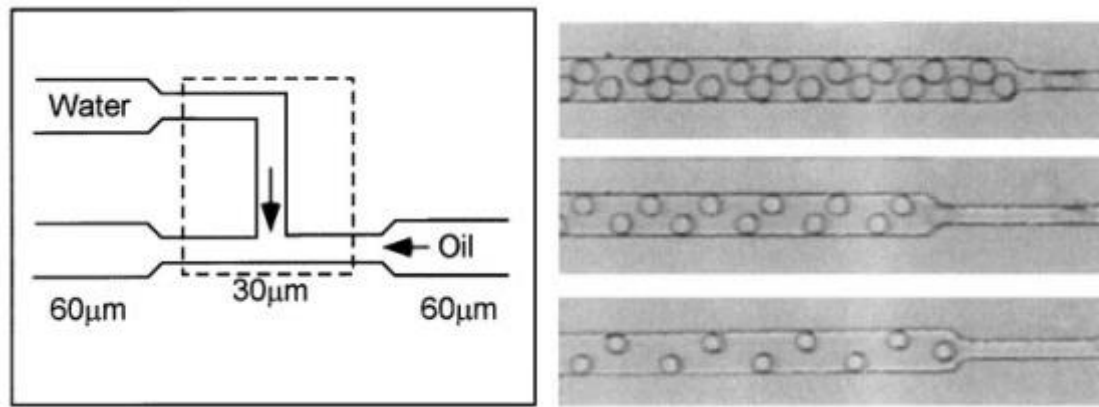


Figure I.11 : Génération de gouttelettes à une jonction T dans un canal microfluidique [I-24].

Une description plus détaillée a été rapportée par Garstecki *et al.* [I-25] suite à une étude du mécanisme de génération de la goutte. Lorsque les fluides immiscibles arrivent à la jonction en T des deux canaux, la phase dispersée entre progressivement dans le canal principal. La phase continue cisaille à ce moment la phase dispersée qui forme ensuite un coude à l'interface des deux fluides (figure I.12). Plus la phase dispersée avance dans le canal principal, plus le coude se rétrécit jusqu'à une coupure de la continuité de l'interface ce qui entraîne un détachement d'une gouttelette qui continue d'avancer dans le sens de l'écoulement du canal principal.



Figure I.12 : Formation d'un coude à l'interface de deux phases avant le détachement d'une gouttelette à la jonction en T dans un canal microfluidique [I-25].

Shestopalov *et al.* [I-26] ont renforcé cette théorie en montrant que la taille de la gouttelette (ou du bouchon) dépendait du nombre capillaire du système dans le cas où les fluides utilisés avaient une viscosité comparable. En revanche, Garstecki *et al.* [I-25] ont proposé une autre approche en liant le phénomène de détachement de gouttelettes à la chute de pression due à la présence de la phase dispersée dans le canal principal. Lorsque cette chute devient importante, une gouttelette se détache. D'après Nisisako *et al.* [I-27], quand la phase dispersée mouille partiellement les parois du canal, le détachement est dû à la compétition entre le cisaillement visqueux et la tension interfaciale. Dans certains cas, des gouttelettes de taille inférieure à celle du canal principal peuvent être formées (figure I.13).

Des situations identiques sont obtenues dans le cas où le canal principal est plus large que le canal secondaire.

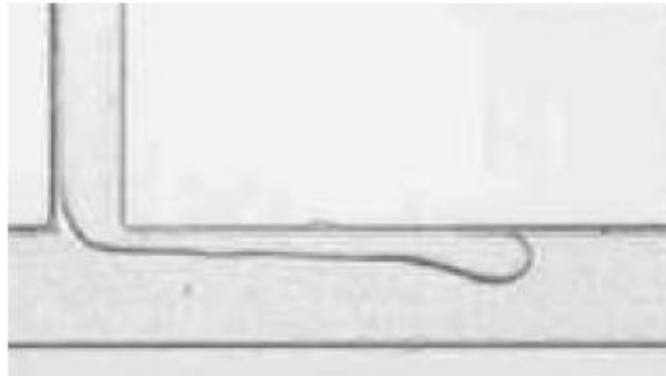


Figure I.13 : Formation de gouttelettes à une jonction en T lorsque la phase dispersée mouille partiellement les parois des canaux [I-27].

Une variante de la jonction en T est la jonction en Y, qui possède un angle de croisement différent de 90° entre les canaux des phases continue et dispersée [I-28].

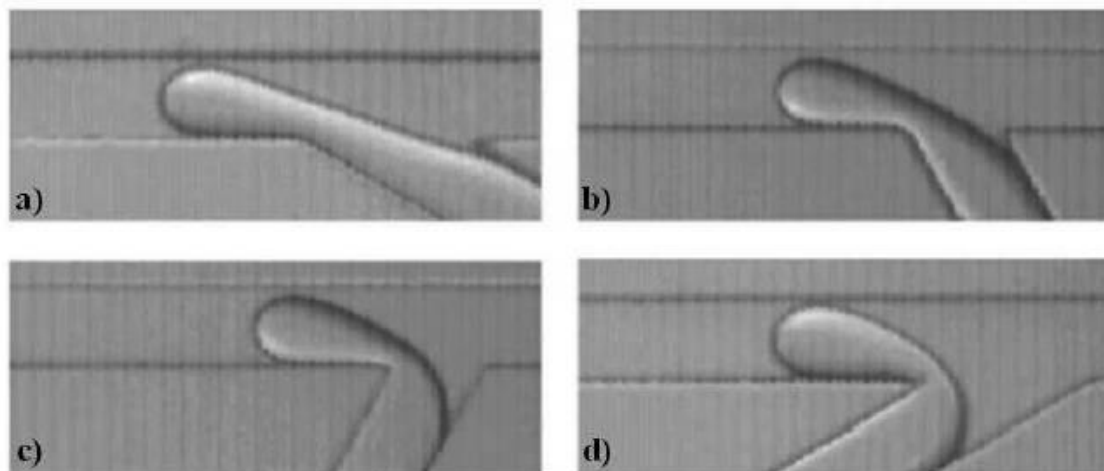


Figure I.14 : Détachement de gouttelettes dans la jonction en Y selon l'angle de croisement : 30° (a), 60° (b), 120° (c) et 150° (d) [I-29].

I.2.1.2. LA JONCTION EN CROIX ("CROSS-JUNCTION")

Knight *et al.* [I-15] ont exploité la jonction en croix en 1998 afin de former des jets de fluide. La phase dispersée est introduite directement dans le canal principal tandis que la phase continue est injectée par deux branches placées perpendiculairement comme le montre

la figure I.15. Dans ce cas, la phase continue cisaille la phase dispersée des deux côtés jusqu'au détachement et la formation d'une gouttelette.

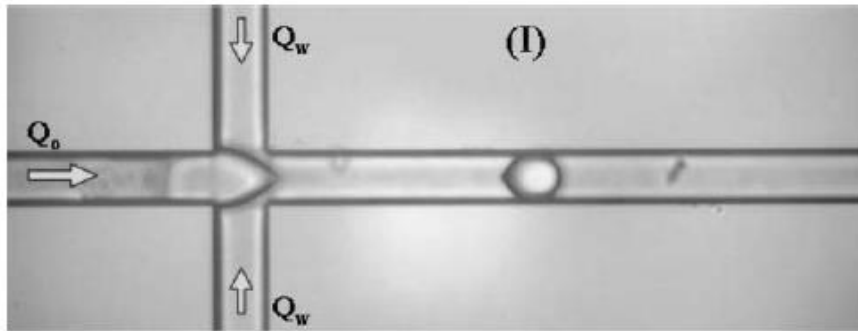


Figure I.15 : Formation de gouttelettes dans une jonction en croix dans un canal microfluidique [I-30].

I.2.1.3. ÉCOULEMENT FOCALISE ("FOCUSING FLOW")

Cette technique améliore la géométrie d'une jonction en croix en focalisant l'écoulement comme le montre la figure I.16. La phase dispersée est injectée à l'intersection de deux entrées de la phase continue et l'ensemble de ces trois flux est dirigé vers une constriction du canal, ce qui provoque la rupture du jet en gouttelettes. La focalisation hydrodynamique a été suggérée par Gañán-Calvo en 1998 [I-31] dans des capillaires pour former des bulles d'air dans un liquide et puis par Anna *et al.* en 2003 [I-32] dans des microcanaux pour former des gouttelettes d'eau dans l'huile.

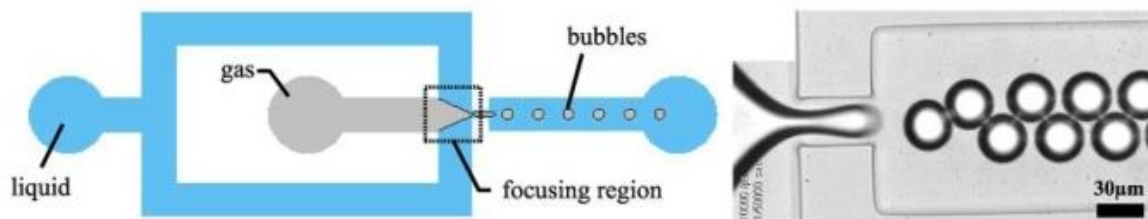


Figure I.16 : Configuration d'un écoulement en focus pour générer des bulles ou des gouttelettes dans un microcanal [I-33].

L'intérêt de cette méthode réside tout d'abord dans la large gamme de tailles des gouttelettes formées. Elles peuvent être plus petites ou plus grandes que la taille de la constriction induisant la rupture du jet. De plus, la taille des gouttelettes générées est très reproductible si l'on contrôle bien les paramètres d'écoulement tels que les débits du flux ou

la pression. La fréquence de génération peut être rapide, ce qui est intéressant dans de nombreuses applications, en particulier pour la formation d'émulsions ou de microparticules à haut débit. En revanche, cette technique présente un inconvénient lié à la formation de gouttelettes secondaires de taille beaucoup plus faible que les gouttelettes principales. La présence de ces gouttelettes secondaires peut s'avérer gênante dans certaines applications.

Plusieurs variantes de cette technique ont été rapportées dans la littérature du fait que certains auteurs développent leur propre méthode de focalisation, notamment par l'utilisation de systèmes en 3D permettant de s'affranchir totalement de l'interaction entre la phase dispersée et la surface et donc d'utiliser indifféremment le système avec des phases dispersées aqueuses ou organiques. [I-34,I-35]

I.2.1.4. CO-ÉCOULEMENTS ("CO-FLOWING")

Cette méthode de génération de gouttelettes a été mise en œuvre par Umbanhowar *et al.* [I-36] afin de former des émulsions d'huile dans l'eau. Elle consiste à injecter la phase dispersée dans un microcanal placé au milieu d'un autre plus grand dans lequel s'écoule la phase continue. Cette dernière cisaille le pourtour de la phase dispersée (figure I.17), la formation de la gouttelette dépend donc de la taille du canal du milieu [I-37].

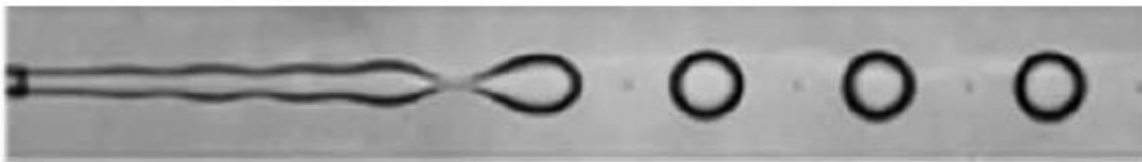


Figure I.17 : Formation de gouttelettes en écoulement « co-flowing » [I-37].

I.2.1.5. MODES DE GÉNÉRATION

Menech *et al.* [I-38] sont les premiers à identifier trois modes principaux de formation des gouttelettes dans une jonction en T :

- i) Le régime "squeezing" conduit à un écoulement de gouttelettes en forme de bouchons qui occupent toute la largeur du canal avec un rapport de leur longueur sur leur largeur supérieur à 1. Ce régime est généralement observé pour de faibles valeurs du nombre

capillaire. La taille de bouchons obtenus ne dépend pas du nombre Ca mais dépend essentiellement des débits des phases dispersée et continue selon Garstecki *et al.* [I-25]. Ces auteurs affirment que la rupture de ces bouchons est due à la chute de pression dans le canal principal suite à la présence de la phase dispersée.

- ii) Le régime "dripping" conduit à un écoulement de gouttelettes de forme sphérique et de dimension proche de la largeur du canal. Ce régime est observé pour de grandes valeurs de Ca . Dans ce cas, les forces visqueuses de cisaillement provoquent le détachement des gouttelettes [I-25].
- iii) Le régime "jetting" est caractérisé par la génération de gouttelettes loin de l'intersection des deux phases. Les gouttelettes générées sont bien plus petites que la largeur du canal et sont générées à une fréquence très élevée.

La figure I.18 montre les trois régimes de formation de gouttelettes obtenus par Yeom *et al.* [I-29]. D'autres auteurs ont également observé expérimentalement les mêmes régimes [I-27,I-39,I-40]. Cubaud et Mason [I-39] les ont obtenus dans un générateur de jonction en croix, comme le montre la figure I.19 et Lee *et al.* [I-41] dans un générateur en écoulement focalisé.

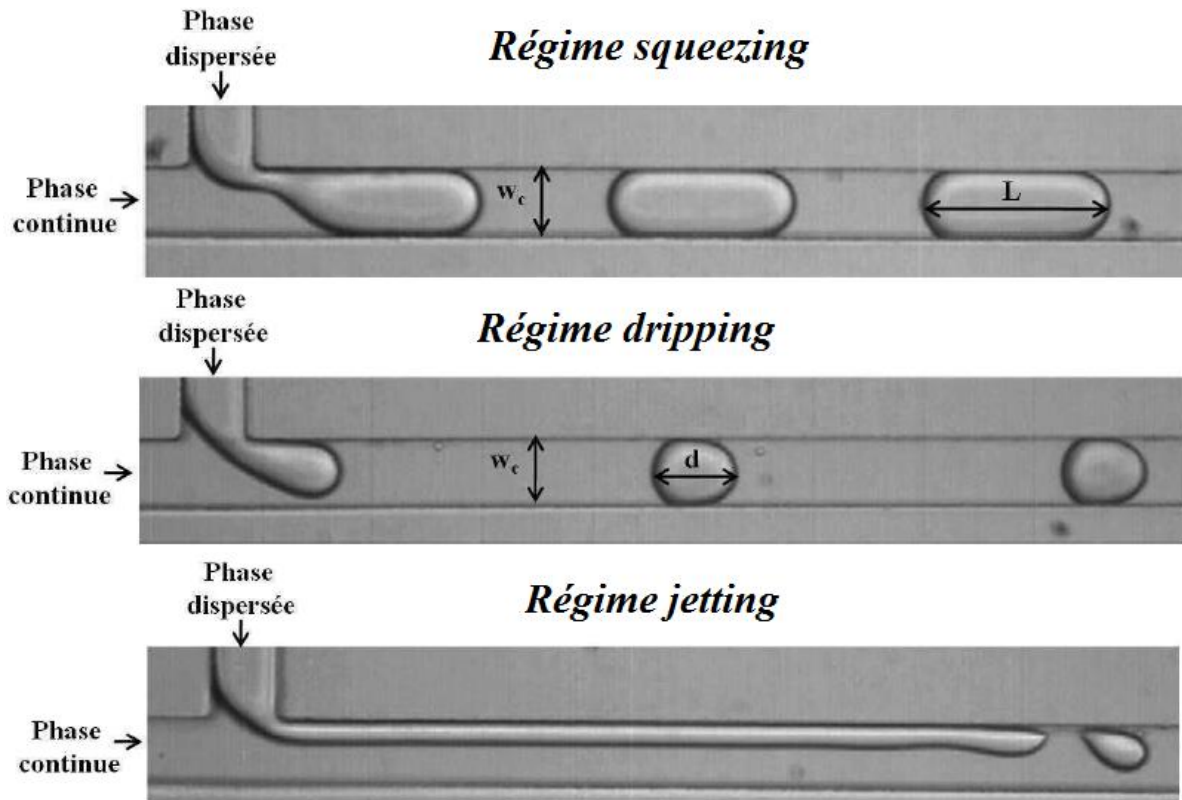


Figure I.18 : Les trois différents régimes de génération de gouttelettes dans la jonction en T dans un microcanal [I-42].

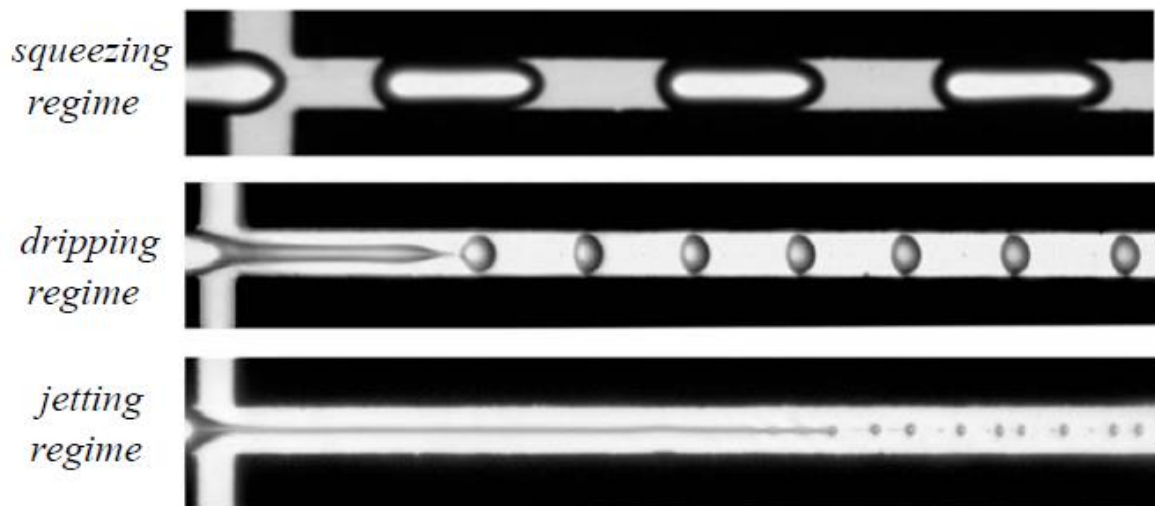


Figure I.19 : Les trois différents régimes de génération de gouttelettes dans une jonction en croix dans un microcanal [I-39].

La valeur exacte du nombre capillaire Ca donnant les différents régimes dépend des conditions expérimentales, notamment les dimensions des microcanaux et les propriétés physico-chimiques des fluides utilisés comme la viscosité et la tension interfaciale. Les

paramètres jouant sur la génération de gouttelettes ainsi que l'obtention de ces régimes sont détaillés dans le paragraphe suivant.

I.2.2. PARAMETRES INFLUENÇANT LA GENERATION ET LA TAILLE DE GOUTTELETTES

La géométrie des canaux microfluidiques influence la formation des gouttelettes et les paramètres physico-chimiques des deux fluides ont également une influence importante. Dans ce sous-chapitre nous décrivons le rôle de ces paramètres dans la génération des gouttelettes.

I.2.2.1. DIMENSIONS DES CANAUX

Les dimensions ainsi que la géométrie des canaux dans lesquels circulent les phases continue et dispersée ont un impact important sur la génération des gouttelettes. Sugiura *et al.* [I-43] ont remarqué que le temps de détachement de la gouttelette diminue en réduisant la largeur du canal de la phase dispersée ou si l'on augmente sa longueur. Un temps de détachement court permet d'accélérer la formation des gouttelettes, ce qui est très intéressant pour plusieurs applications telles que la fabrication d'émulsions ou de microparticules. En revanche, ces mêmes auteurs ont observé que la largeur et la longueur du canal de la phase dispersée n'ont pas d'impact important sur la taille des gouttelettes générées. De la même manière, Nisisako *et al.* [I-40] ont constaté que la réduction de la largeur du canal de la phase continue tout en maintenant constant les dimensions du canal de la phase dispersée pour une jonction en T diminue la taille des gouttelettes formées.

I.2.2.2. INFLUENCE DU DEBIT DES PHASES

Les débits de la phase dispersée, Q_d , et de la phase continue, Q_c , ont un effet important sur la forme ainsi que sur la taille des gouttelettes obtenues quelle que soit la géométrie utilisée. Ceci vient du fait que le cisaillement exercé est proportionnel à la différence des vitesses à l'intersection des deux phases. En effet, plus le rapport Q_d/Q_c est important, plus la taille des gouttelettes est petite [I-32,I-44]. Par contre, quand ce rapport est fixé, plus le débit total est important, plus la gouttelette est petite [I-45].

Plusieurs auteurs ont également étudié l'influence de chaque phase indépendamment de l'autre. Nisisako *et al.* [I-40] et Garstecki *et al.* [I-25] ont montré que la taille des gouttelettes diminue en augmentant le débit de la phase continue quand le débit de la phase dispersée est constant. On observe un effet inverse, c'est à dire, la taille des gouttelettes augmente lorsqu'on augmente le débit de la phase dispersée en fixant le débit de la phase continue [I-35,I-46].

I.2.2.3. INFLUENCE DE LA VISCOSITE DES DEUX FLUIDES

Les forces visqueuses interviennent dans le phénomène de génération de gouttelettes, comme indiqué précédemment. En effet, la valeur de la viscosité du fluide est un paramètre jouant un rôle primordial. D'une manière générale, plus le fluide est visqueux, plus il est difficile de créer une émulsion. Nie *et al.* [I-47] ont montré que la taille des gouttelettes générées dans les microcanaux est inversement proportionnelle à la viscosité de la phase dispersée, en utilisant des fluides de viscosité allant de 1 à 500 cP pour la phase dispersée et en fixant celle de la phase continue. Köhler et Kirner [I-48] ont observé une grande dépendance de la taille des gouttelettes obtenues avec la viscosité de la phase continue. Husny et Cooper-White [I-49] ont noté que plus le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la phase continue, η_d/η_c , est faible, plus la taille des gouttelettes est petite. Ils ont aussi indiqué que ce rapport influence aussi le mécanisme de détachement des gouttelettes.

Il est important d'ajouter que l'influence des viscosités des phases continue et dispersée sur la taille des gouttelettes dépend aussi des conditions expérimentales à savoir la géométrie et les propriétés des surfaces des microcanaux [I-50]. Etant donné que la température a un effet important sur la viscosité, elle doit être maintenue constante pour obtenir une bonne reproductibilité de la taille des gouttelettes générées.

I.2.2.4. INFLUENCE DE LA TENSION INTERFACIALE

La formation de gouttelettes est généralement due à la compétition entre les forces de cisaillement et les forces capillaires. Ces dernières étant proportionnelles à la tension interfaciale entre les deux fluides immiscibles, cette tension a un effet sur la formation des gouttelettes. Plus la tension interfaciale est élevée, plus les forces de cisaillement doivent être

élevées pour vaincre les forces capillaires, d'où une plus grande difficulté à générer une gouttelette.

Cramer *et al.* [I-51] ont montré que pour une même phase continue et pour deux phases dispersées ayant des propriétés physico-chimiques proches, les gouttelettes les plus petites sont générées avec la phase dispersée ayant la tension interfaciale la plus faible.

Pour faciliter la formation des gouttelettes, il est possible d'ajouter des agents tensioactifs qui diminuent la tension interfaciale entre deux liquides, une solution aqueuse et une solution huileuse par exemple. Un tensioactif est une molécule se composant d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile ; elle se positionne donc à l'interface entre la solution aqueuse et la solution huileuse et réduit la tension interfaciale. Kawakatsu *et al.* [I-52] ont étudié l'influence de différents types de tensioactifs sur la taille des gouttelettes générées dans les microcanaux. Ils ont montré que la taille des gouttelettes diminue lorsqu'on augmente la taille du groupe hydrophobe du tensioactif présent dans la phase continue.

I.2.2.5. INFLUENCE DE LA MOUILLABILITE

Le mouillage d'un liquide sur un solide désigne, d'un point de vue dynamique, la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire couler. La mouillabilité traduit donc l'interaction entre un fluide et les parois environnantes. Comme le rapport surface / volume est important en microfluidique, les points de contact entre les fluides et les parois sont nombreux. Le groupe de Tabeling [I-53] a noté que lorsque deux fluides immiscibles se croisent dans un canal microfluidique, le fluide mouillant le moins la paroi du canal se disperse souvent dans le second fluide. Pour que le fluide de la phase dispersée se disperse plus facilement, il faut donc que sa mouillabilité soit faible par rapport à celle de la paroi. A contrario, la phase continue nécessite une très bonne mouillabilité avec la paroi. Ainsi, les parois des microcanaux doivent être hydrophiles si on veut générer des gouttelettes d'huile dans l'eau, et hydrophobes pour obtenir des gouttelettes d'eau dans l'huile. L'ajout d'un tensioactif permet de modifier la mouillabilité d'un fluide sur les parois des microcanaux et donc de favoriser la dispersion d'un fluide par rapport à l'autre.

En conclusion, la génération de gouttelettes dans les microcanaux a été largement étudiée dans la littérature. Les différents systèmes de génération offrent une large gamme de taille de gouttelettes avec une très bonne monodispersité. Ce phénomène de génération est complexe et il n'existe pas à ce jour de modèle de taille et/ou de forme de gouttelettes permettant de rassembler tous les modes de génération. Cependant, on utilise souvent dans la littérature le nombre capillaire de la phase continue et le rapport du débit entre les deux phases pour expliquer la taille des gouttelettes.

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi la jonction en T et parfois aussi la jonction en Y qui sont les techniques les plus simples pour la génération de gouttelettes d'huile et de bulles d'air dans une solution aqueuse. Par ailleurs, dans les études avec les microsystèmes en PDMS (polymère hydrophobe), nous avons ajouté un tensioactif dans la phase continue aqueuse afin de faciliter la mouillabilité des parois et la génération des gouttelettes d'huile.

I.3. TECHNIQUES DE DETECTION ET CARACTERISATION DE MICROPARTICULES : ETAT DE L'ART

De nombreux processus physico-chimiques mettent en évidence l'importance des écoulements diphasiques où une phase gazeuse, liquide ou solide est dispersée à des échelles variables dans une phase liquide continue. Parmi les systèmes diphasiques, ceux impliquant des particules discrètes jouent un rôle important, par exemple dans les domaines pharmaceutique et cosmétique. Il est primordial de disposer de techniques fiables capables de caractériser ces particules discrètes car elles ont un impact direct sur la qualité des produits [I-54].

Plusieurs techniques ont été développées [I-55,I-56,I-57] que l'on peut les classer en deux catégories. La première catégorie concerne les techniques basées sur les méthodes optiques, qui sont largement utilisées dans de nombreux domaines. La deuxième catégorie regroupe les méthodes non optiques qui sont moins utilisées que les premières mais qui présentent un intérêt dans certains cas.

Dans ce paragraphe, nous présenterons un aperçu des méthodes utilisées pour caractériser des particules discrètes dans un système diphasique tout en se focalisant sur celles utilisées dans les microsystèmes.

I.3.1. METHODES OPTIQUES

Les méthodes optiques représentent les techniques les plus utilisées pour caractériser des particules en milieu multiphasique, en particulier dans les systèmes microfluidiques. Les avantages de ces techniques reposent sur leur résolution spatiale très élevée, leur résolution temporelle modérée ainsi que leur bonne reproductivité [I-58]. Nous décrivons dans cette section quelques techniques optiques les plus courantes.

I.3.1.1. LA MICROSCOPIE OPTIQUE

Avec l'apparition des microscopes modernes, cette méthode est devenue la plus précise car elle permet de visualiser clairement une particule et donc de pouvoir déterminer sa forme et sa taille. Des particules de taille proche du nanomètre peuvent ainsi être mesurées avec cette technique.

En utilisant de plus une caméra rapide, cette technique offre la possibilité de caractériser des objets en mouvement, par exemple des gouttelettes circulant dans un canal. De plus, l'utilisation du microscope en combinaison avec une technique de fluorescence permet non seulement de caractériser la particule in-situ mais également de visualiser des changements d'état de la particule dus à des interactions physico-chimiques entre la particule et le milieu ou des réactions biologiques ayant lieu sur la particule [I-59,I-60]. Plus intéressant encore, cette combinaison permet de manipuler des particules, par exemple de positionner ou de guider une particule [I-61,I-62].

Comme inconvénients principaux, on peut citer le temps relativement long de préparation de l'échantillon, un nombre limité de particules pouvant être analysées simultanément et la nécessité du personnel qualifié.

I.3.1.2. LA DIFFRACTION LASER

La technique de la diffraction laser, plus connue sous le nom de LALLS pour "Low Angle Laser Light Scattering" en anglais, consiste à mesurer les distributions granulométriques des particules en suspension dans une solution. La figure I.20 présente le principe de cette technique. Elle est basée sur la théorie de diffraction de la lumière de Mie à

l'aide d'un modèle de particule sphérique équivalente en volume. Lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules en suspension, la variation angulaire de l'intensité de lumière dépend de la taille des particules présentes. La mesure de cette variation donne la taille des particules [I-63] avec une bonne sensibilité puisqu'elle permet de caractériser des particules de taille allant du nanomètre au millimètre. En revanche, l'analyse des images obtenues par cette technique est souvent difficile et dans certains cas, comme par exemple pour mesurer la taille de microbulles, il est préférable d'utiliser une autre technique, la fluorescence [I-64].

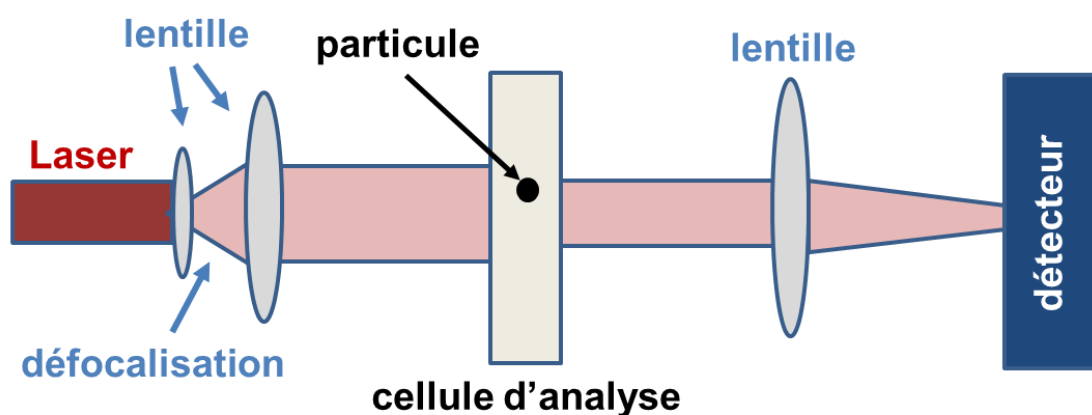


Figure I.20 : Principe de la diffraction laser.

I.3.1.3. LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman consiste à exciter l'échantillon à analyser par une source lumineuse monochromatique de type laser et à mesurer la lumière diffusée par un détecteur adéquat. L'analyse des bandes du spectre Raman de la vibration moléculaire permet de remonter à certaines propriétés de l'échantillon. A l'échelle micrométrique, cette technique est largement utilisée, par exemple pour la détection de l'ADN [I-65]. Le temps d'acquisition des signaux Raman est de l'ordre de quelques minutes, ce qui rend difficile la détection simultanée des particules.

I.3.1.4. LE COMPTAGE OPTIQUE

Dans cette technique, les particules à caractériser passent à travers un orifice de détection, ce qui modifie l'intensité de la lumière envoyée par le laser et cette modification,

qui est fonction de la taille de la particule, est mesurée par un photomultiplicateur (figure I.21).

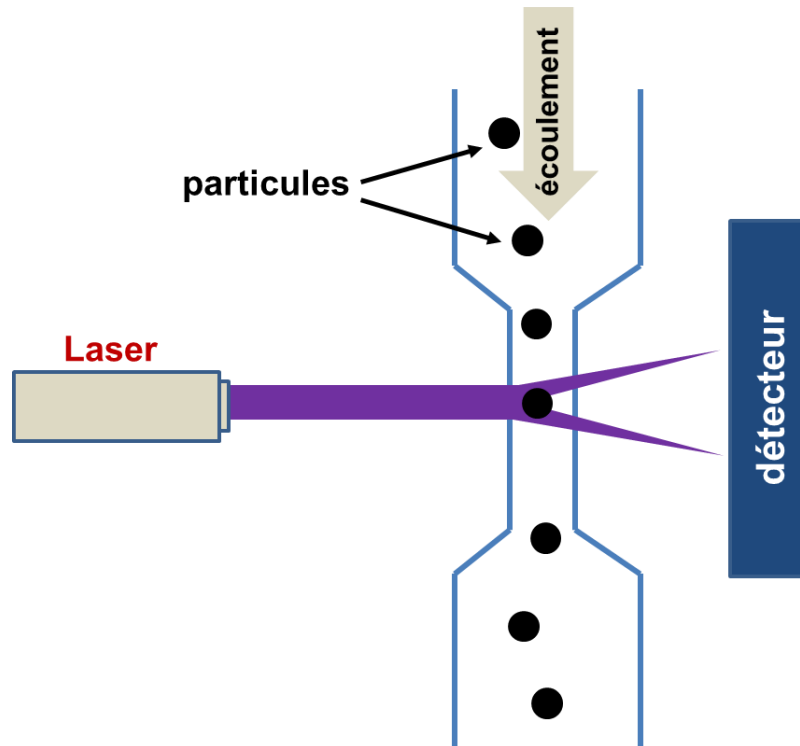


Figure I.21 : Principe de la technique du comptage optique.

Cette technique permet de mesurer des particules dont la taille varie entre $0,5\ \mu\text{m}$ à $300\ \mu\text{m}$ en utilisant différents diamètres de l'orifice. Un des premiers travaux utilisant cette technique pour détecter des gouttelettes dans un microcanal a été réalisé par Nguyen [I-66] avec le dispositif de la figure I.22. Des gouttelettes d'eau sont générées dans l'huile dans un canal de $340\ \mu\text{m}$ de large et $340\ \mu\text{m}$ de hauteur par une jonction en T. La détection des gouttelettes se fait en insérant deux fibres optiques de $250\ \mu\text{m}$ de diamètre de part et d'autre du canal fluidique. Une première fibre (laser in) introduit le faisceau (longueur d'onde $\lambda = 635\ \text{nm}$) et la deuxième est connectée à un photomultiplicateur. Les auteurs montrent que la taille, la forme et la fréquence des gouttelettes peuvent être déterminées précisément. Il est important de souligner que cette technique peut être utilisée pour détecter des gouttelettes très rapides, ce qui n'est pas facile avec un microscope couplé à une caméra CCD.

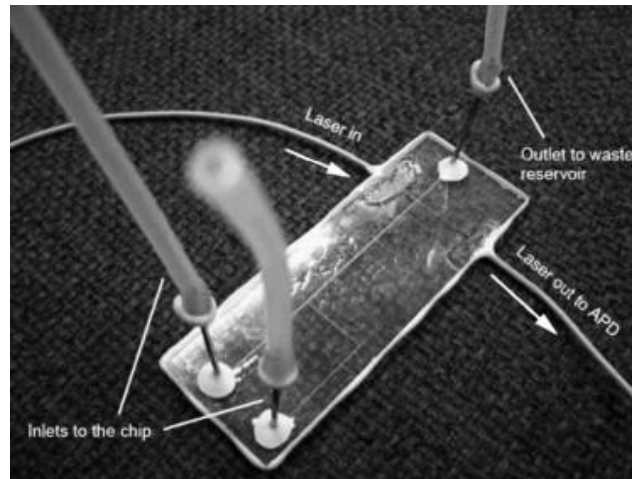


Figure 1.22: Dispositif microfluidique pour la formation des gouttelettes et le comptage optique.

I.3.2. METHODES NON OPTIQUES

Malgré le fait que les techniques optiques, du fait de leurs nombreux avantages, sont largement utilisées pour caractériser les milieux diphasiques, il est difficile de mettre en place ces techniques dans certaines applications. D'une part, la qualité du résultat d'analyse dépend fortement de la profondeur de champ, ce qui veut dire qu'il n'est pas toujours facile d'adapter un montage spécifique pour une autre application, et d'autre part, l'échantillon à analyser doit être transparent ou au moins ne pas absorber la lumière. Il est également difficile de mettre en pratique ces méthodes dans les milieux à haute température et/ou pression. De ce fait, il est important de disposer de techniques alternatives. Nous présentons dans les paragraphes suivants quelques techniques non optiques répertoriées dans la littérature.

I.3.2.1. METHODES PHYSIQUES

Les méthodes physiques sont directement basées sur la différence de taille des particules à caractériser. Parmi elles, le tamisage est sans doute la méthode physique populaire la plus simple puisqu'il suffit de disposer de tamis à trous de différents diamètres [I-67]. Il est possible de trier ainsi des particules de diamètre entre 5 μm et une dizaine de centimètres. D'autres techniques physiques reposent sur la sédimentation gravitationnelle ou la force centrifuge [I-68,I-69]. Mais l'inconvénient de toutes ces techniques physiques vient du fait que les particules doivent être séparées pour être mesurées, ce qui rend impossible toute caractérisation en temps réel.

Les méthodes magnétiques sont souvent utilisées pour la détection de nanoparticules magnétiques. Ces méthodes rencontrent un immense succès dans le domaine de la biologie, notamment dans la détection de maladies et le diagnostic précoce des virus. Le principe repose sur les réactions biologiques antigène-anticorps. Néanmoins, ces méthodes ne peuvent pas quantifier les nanoparticules en mouvement et nécessitent au moins un arrêt d'écoulement pour effectuer la détection (par exemple pendant 16 s dans [I-70,I-71]).

I.3.2.2. METHODE ELECTROSTATIQUE

Le principe de cette méthode est basé sur le fait que le mouvement des particules dans une chambre pneumatique génère des variations de charge électrostatique à cause des interactions entre les particules ou des collisions entre les particules et le mur de la chambre [I-72,I-73]. La mesure de cette charge par un capteur électrostatique permet de remonter à la taille des particules. Un exemple de mise en œuvre de cette méthode est indiqué dans la figure I.23 [I-72]. Cette méthode est plutôt utilisée en phase gazeuse.

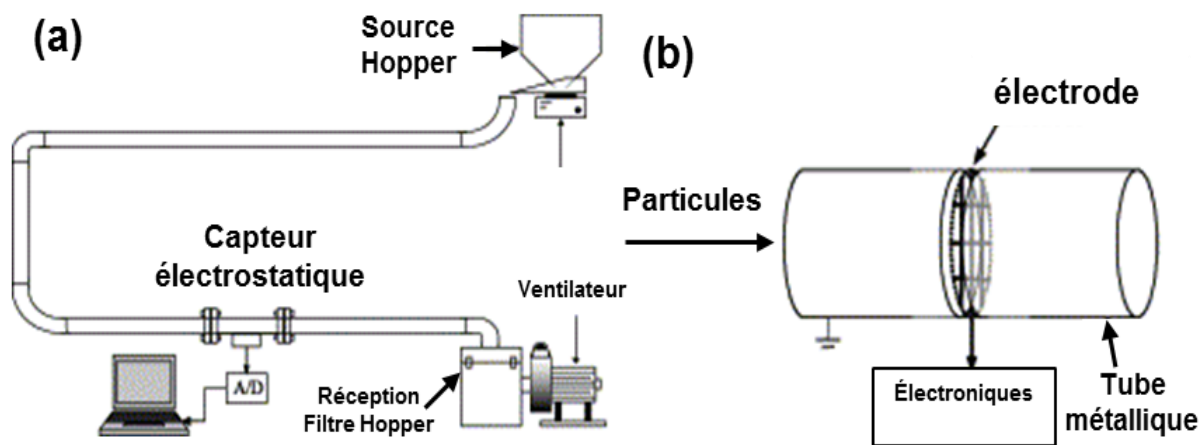


Figure I.23: Banc de caractérisation des particules (a) utilisant un capteur électrostatique (b) [I-72].

I.3.2.3. METHODE ACOUSTIQUE

Les méthodes acoustiques, en particulier l'émission acoustique, sont utilisées dans de nombreux domaines comme la corrosion, le dégagement gazeux ou encore les écoulements multiphasiques [I-74,I-75]. Leur fonctionnement est basé sur la mesure de la modification de l'énergie d'un signal acoustique envoyé par un émetteur et mesuré par un récepteur. La

présence de particules dans l'espace entre l'émetteur et le récepteur modifie l'énergie du signal acoustique, ce qui permet de déterminer la taille des particules. Dans la littérature, cette technique est utilisée plutôt pour déterminer la distribution en taille des particules et non la taille d'une seule particule [I-76,I-77]. Une autre méthode pour déterminer la distribution en taille des particules consiste à utiliser des signaux ultrasoniques à différentes fréquences pour exciter les particules à caractériser, et à mesurer l'atténuation du signal induite par la présence des particules [I-78]. En résumé, les techniques acoustiques sont non destructives mais elles fournissent une distribution en taille des particules et ne permettent pas de déterminer la taille d'une particule unique.

I.3.2.4. METHODE BASEE SUR LA SPECTROSCOPIE DE MASSE

La spectroscopie de masse (ou MS pour "mass spectroscopy" en anglais) a été utilisée pour la détection de microparticules [I-79,I-80]. Le spectromètre de masse ionise l'échantillon et un ou plusieurs analyseurs séparent les ions produits en fonction du rapport masse/charge. Cette technique est utilisée pour détecter et quantifier des particules mais comme le processus d'ionisation est invasif, elle ne convient pas à tous les systèmes, comme par exemple la détection de particules vivantes comme les cellules biologiques.

I.3.2.5. METHODES ELECTRIQUE ET ELECTROCHIMIQUE

La méthode électrique la plus connue pour caractériser les particules en solution est la méthode de Coulter. Cette technique est utilisée par exemple pour compter les cellules sanguines ou pour analyser la distribution de la taille des particules dans la mesure de la qualité de l'air. Le principe de cette méthode est présenté dans la figure *I.24* issue du brevet d'origine de l'inventeur [I-81]. Un électrolyte (20) contenant des particules à analyser passe d'un récipient (21) à un autre (22) par une différence de niveau de liquide (30, 31) à travers une ouverture (23) de diamètre défini. L'impédance entre deux électrodes (24, 25) placées de part et d'autre de l'ouverture est mesurée par un appareil constitué d'une batterie (26), d'un ampèremètre (27) et d'une résistance variable (28). Les particules restent en suspension dans le récipient grâce à un agitateur (33) et un mètre gradué mesure les changements du volume. Le passage de chaque particule à travers l'ouverture provoque un transitoire dans la mesure de l'impédance et la surface constituée par le transitoire est proportionnelle au volume de la

particule. Cette technique peut être utilisée pour une large gamme de tailles des particules, allant à peu près de $1\ \mu\text{m}$ jusqu'à $300\ \mu\text{m}$ en adaptant le diamètre de l'ouverture. Elle présente des avantages comme sa simplicité, une calibration facile avec les particules connues, un temps d'analyse rapide mais elle présente un risque non négligeable de bouchage de l'ouverture et les particules doivent être en théorie isolantes.

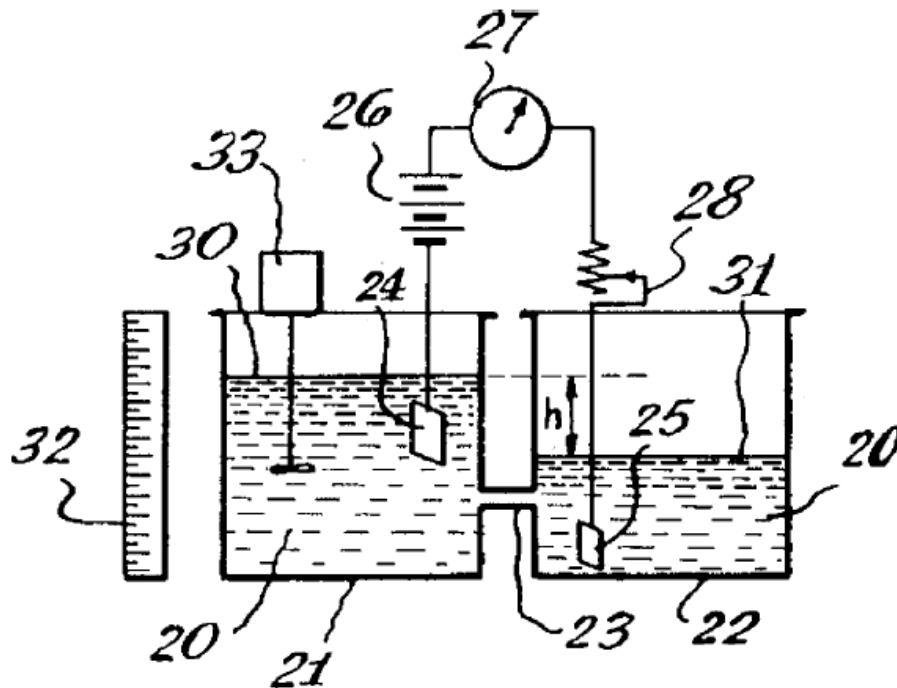


Figure I.24 : Principe de fonctionnement du compteur Coulter présenté dans le brevet de l'inventeur [I-81].

Des travaux ont été entrepris pour intégrer ce dispositif dans un microsystème microfluidique comme par exemple dans le travail de Nieuwenhuis *et al.* [I-82] pour détecter des particules. Pour éviter le problème du bouchage de l'ouverture par les particules, les auteurs ont proposé de former une ouverture constituée par un écoulement de deux liquides circulant perpendiculairement. La figure I.25 montre un flux stable de largeur réglable mis en évidence par un colorant et fonction de la vitesse du flux perpendiculaire.

Différentes grandeurs électriques ou électrochimiques ont été mesurées dans les microsystèmes microfluidiques à l'aide d'électrodes intégrées dans les parois du canal fluidique. On peut citer la mesure des variations de capacité provoquées par le passage de différentes entités entre deux électrodes, comme par exemple pour détecter des particules de débris métalliques dans une huile peu conductrice [I-83], pour quantifier le contenu ADN de

cellules eukaryotiques individuelles issues de différents organismes ("capacitance cytometry") [I-84], ou encore pour caractériser la taille et la vitesse de gouttelettes d'eau circulant dans l'huile [I-85]. Toujours avec des mesures de capacité, Hutzler *et al.* [I-86] et Weaire *et al.* [I-87] ont montré que la position d'une bulle d'air pouvait être déterminée en utilisant des ferrofluides comme phase continue.

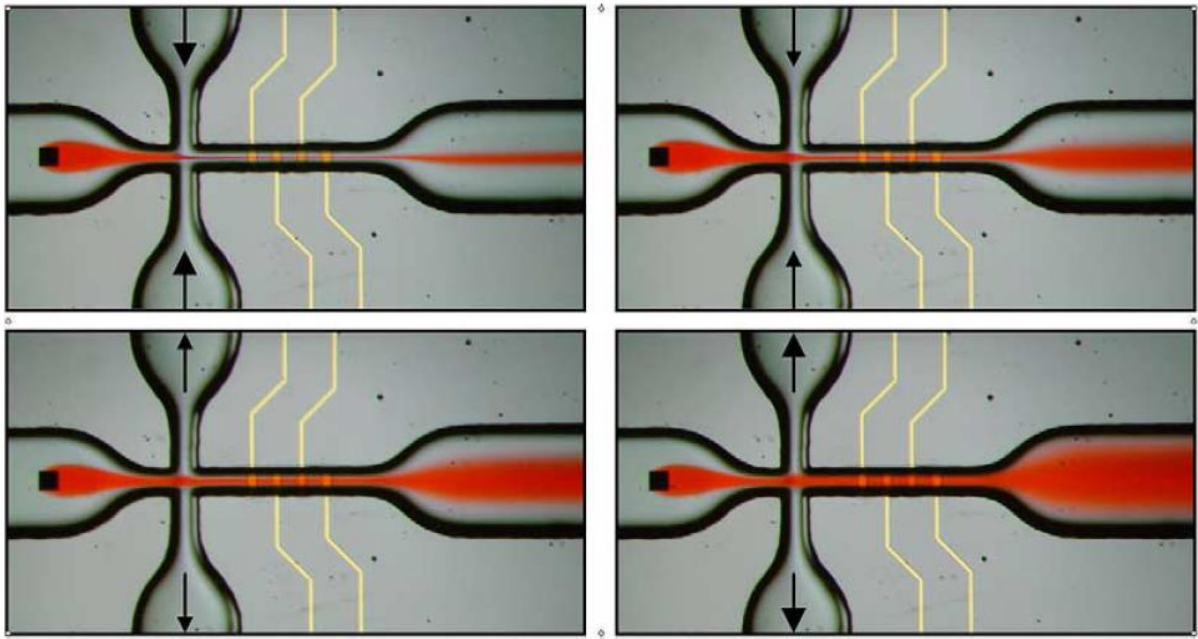


Figure I.25 : Réglage de l'ouverture du compteur Coulter en utilisant deux fluides circulant perpendiculairement [I.82].

La chronoampérométrie est également une technique souvent utilisée dans les microsystèmes [I-88, I-89, I-90, I-91]. Elle repose sur la mesure du courant traversant une électrode de travail polarisée à un potentiel d'oxydation ou réduction d'une espèce électroactive (souvent un couple redox), potentiel auquel le transfert de charge est fortement limité par le transport de matière : le passage d'une entité dans la couche de diffusion de l'électrode de travail provoque une modification brutale du courant liée à la taille et à la vitesse de l'entité. Cette technique nécessite donc une électrode de référence pour polariser l'électrode de travail et d'ajouter une espèce électroactive dans la solution. La figure I.26 montre par exemple une application pharmaceutique pour la détermination de la concentration de dopamine (DA) et d'acide ascorbique (AA) dans des gouttelettes de tampon phosphate salin circulant dans l'huile, le but recherché étant la mesure de la quantité de DA et AA dans des drogues intraveineuses [I-91].

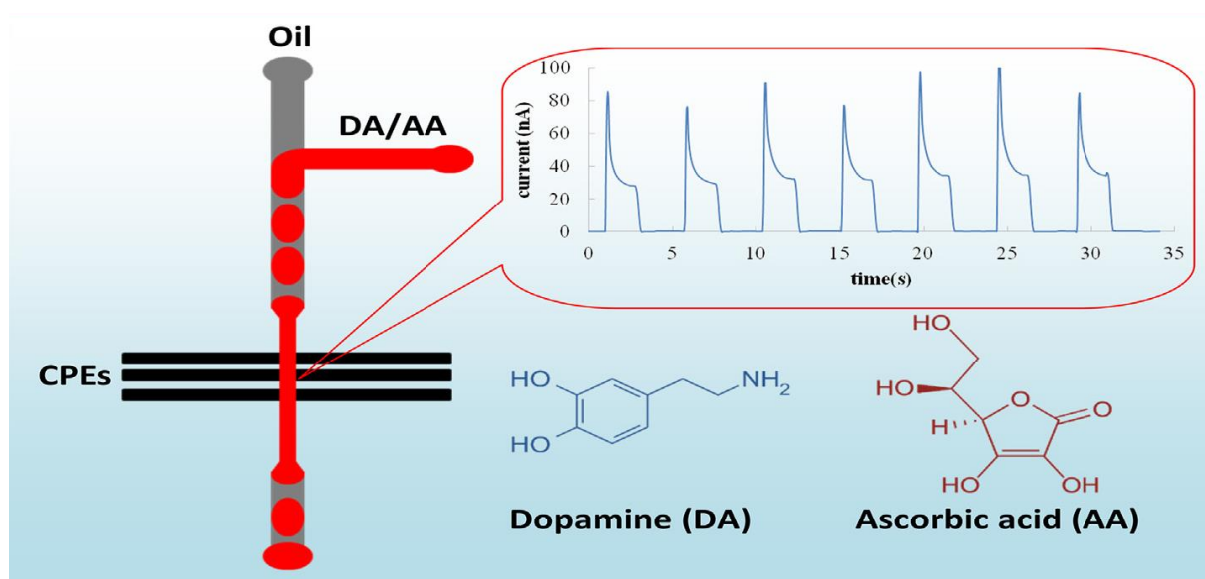


Figure I.26 : Mesure par chronoampérométrie de la quantité de DA et AA en utilisant des électrodes à pâte de carbone (CPE) [I-91].

La technique de chronoampérométrie a également été utilisée pour déterminer la taille d'une particule électroactive en état stationnaire [I-92] ou une particule électroactivée par ultrason entrant en collision avec la surface d'une électrode [I-93]. Pareillement, la mesure du courant a été utilisée pour déterminer la position et le trajet d'une particule en mouvement dans une microstructure [I-94] ou pour déterminer la taille d'une sphère se trouvant à la surface d'une électrode par la voltamétrie cyclique [I-95].

De nombreux auteurs ont utilisé les mesures d'impédance ("impedance cytometry") pour détecter et caractériser des entités circulant dans un microsystème entre des électrodes insérées dans les parois du microcanal. L'article de revue de Sun et Morgan détaille les différentes approches utilisées avant 2010 [voir la table 1 de la référence I-96]. Certains auteurs mesurent l'impédance à une fréquence donnée entre deux électrodes positionnées côte à côte ou face à face [I-82, I-97, I-98, I-99, I-100], d'autres utilisent 3 électrodes côte à côte (comme dans la figure I.27) [I-101, I-102, I-103], d'autres enfin utilisent 2 paires d'électrodes face à face, 2 électrodes du même côté du canal étant reliées entre elles [I-104, I-105]. Dans les trois cas, les enregistrements temporels des variations du paramètre mesuré de l'impédance montrent des transitoires indiquant le passage d'une entité individuelle. Avec 3 électrodes, la forme du transitoire montre 2 pics (figure I-27) qui permettent une détection plus sûre mais il n'est guère possible de caractériser précisément la taille de l'entité qui circule.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été utilisées pour la détection de gouttelettes d'eau dans l'huile ou de bulles d'air dans l'eau en microcanal en utilisant des électrodes intégrées [I-99, I-106, I-107]. Kemna *et al.* [I-100] ont utilisé l'impédance pour détecter des gouttelettes contenant des cellules biologiques viables. Ces auteurs ont démontré que le module de l'impédance à 100 kHz entre les 2 électrodes de détection permet de distinguer une gouttelette vide ou contenant une cellule non-viable (augmentation de l'impédance) de celle contenant une cellule viable (diminution de l'impédance). L'avantage de cette technique repose sur le fait qu'on n'ajoute pas de marqueurs lors de la détection, comme avec la technique de fluorescence, et qu'on ne pollue donc pas l'échantillon ("free-label detection"). Ce type de mesures ne permet pas de remonter à la taille de la gouttelette mais sert plutôt à analyser son contenu. Autre exemple, Mok *et al.* [I-103] ont utilisé le système microfluidique à trois électrodes publié par Gawad *et al.* en 2001 [I-101] pour détecter des protéines en mesurant la différence d'impédance électrique entre les électrodes. Lorsqu'une molécule de protéine fixée sur une particule métallique passe dans la zone qui contient les électrodes, un double transitoire apparaît sur le signal d'acquisition déterminant ce passage (figure I.27). Cette méthode permet de quantifier le nombre de particules passantes mais elle ne permet pas de remonter aux caractéristiques des particules.

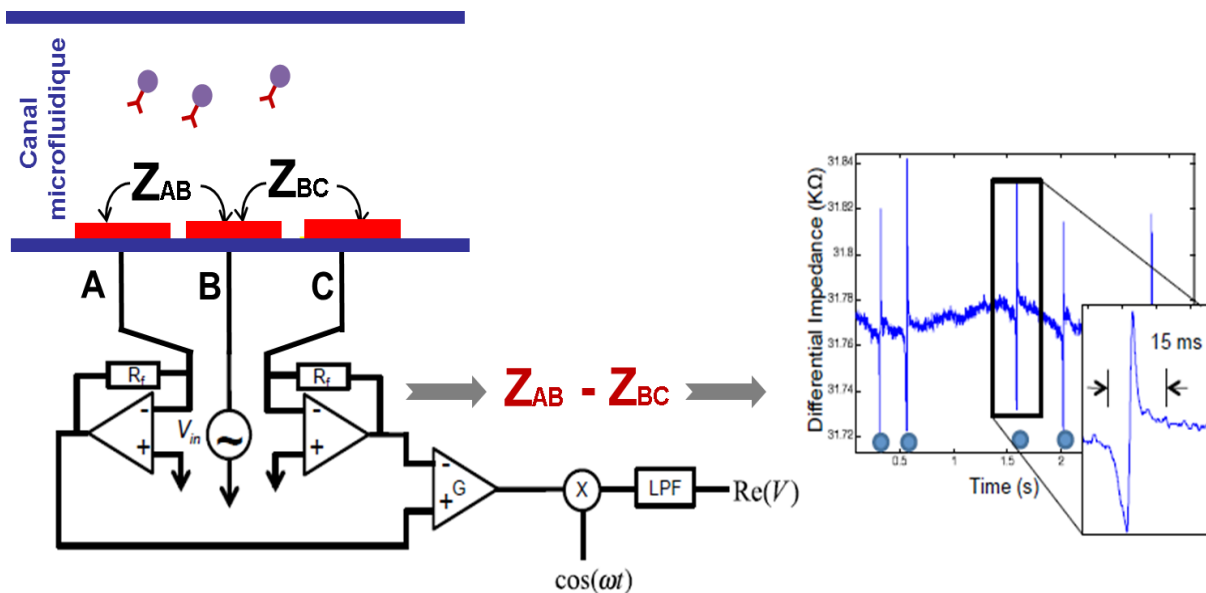


Figure I.27 : Détection de particules métalliques dans un microsystème par la technique de différence d'impédance [I-103].

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur la microfluidique, en particulier la physique des écoulements à l'échelle micrométrique. Les lois physiques classiques ne sont plus valables à cette échelle et des précautions particulières doivent être prises en considération.

Nous avons également décrit les écoulements diphasiques en microfluidique et expliqué les mécanismes de formation de gouttelettes par les jonctions en T ou en Y. Les paramètres importants qui ont une influence sur la génération des gouttelettes (taille, forme, fréquence) ont été rapportés.

Les techniques de caractérisation des mélanges diphasiques ont été présentées de façon plus générale tandis que celles utilisées en microsystèmes microfluidiques, qui sont en lien direct avec ce travail, ont été présentées plus en détail.

Nous avons remarqué que la plupart des méthodes disponibles actuellement ne permettent pas de déterminer les caractéristiques (taille, forme..) d'une particule unique. Elles donnent souvent une distribution en taille des particules dans une solution. A notre connaissance, à part les méthodes optiques avec l'utilisation d'un microscope, il n'existe à l'heure actuelle pas encore de technique alternative pour déterminer avec précision les caractéristiques d'une particule unique.

REFERENCES

- [I-1] G. M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*, Nature 442 (2006) 368-373.
- [I-2] A. Manz, D. J. Harrison, E. M. J. Verpoorte, J. C. Fettingner, A. Paulus, H. Ludi, H.M. Widmer, *Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems - capillary electrophoresis on a chip*, Journal of Chromatography 593 (1992) 253-258.
- [I-3] E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, (2001).
- [I-4] J. P. Kutter. *Current developments in electrophoretic and chromatographic separation methods on microfabricated devices*, Trac-Trends in Analytical Chemistry 19 (2000) 352-363.
- [I-5] T. M. Squires, S. R. Quake, *Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale*, Reviews of Modern Physics 77 (2005) 977-1026.
- [I-6] D. Rabaud, *Manipulation et interaction de micro-bulles sous champ acoustique : Applications aux laboratoires sur puce*, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2010).
- [I-7] J. Granger, J. Dodds, N. Midoux, *laminar-flow in channels with porous walls*, Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal 42 (1989) 193-204.
- [I-8] A. Ajdari, *Steady flows in networks of microfluidic channels: building on the analogy with electrical circuits*, Comptes Rendus Physique 5 (2004) 539-546.
- [I-9] H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*, Newyork, USA, 2008.
- [I-10] A. E. Kamholz, P. Yager, *Theoretical analysis of molecular diffusion in pressure-driven laminar flow in microfluidic channels*, Biophysical Journal 80 (2001) 155-160.
- [I-11] P. Guillot, P. Panizza, J.-B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, C.-H. Bruneau, T. Colin, *Viscosimeter on a microfluidic chip*, Langmuir 22 (2006) 6438-6445.
- [I-12] J. D. Tice, H. Song, A. D. Lyon, R. F. Ismagilov, *Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers*, Langmuir 19 (2003) 9127-9133.
- [I-13] S. Takayama, E. Ostuni, P. LeDuc, K. Naruse, D.E. Ingber, G. M. Whitesides, *Selective chemical treatment of cellular microdomains using multiple laminar streams*, Chemistry & Biology 10 (2003) 123-130.

- [I-14] P. J. A. Kenis, R. F. Ismagilov, G. M. Whitesides, *Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning*, Science 285 (1999) 83-85.
- [I-15] J. B. Knight, A. Vishwanath, J. P. Brody, R. H. Austin, *Hydrodynamic focusing on a silicon chip: Mixing nanoliters in microseconds*, Physical Review Letters 80 (1998) 3863-3866.
- [I-16] H. Song, J. D. Tice, R. F. Ismagilov, *A microfluidic system for controlling reaction networks in time*, Angewandte Chemie-International Edition 42 (2003) 768-772.
- [I-17] G. Veser, *Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor*, Chemical Engineering Science 56 (2001) 1265-1273.
- [I-18] C. Chen, Y. Zhu, P. W. Leech, R. Manasseh, *Production of monodispersed micron-sized bubbles at high rates in a microfluidic device*, Applied Physics Letters 95 (2009).
- [I-19] A.-L. Dessimoz, L. Cavin, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors*, Chemical Engineering Science 63 (2008) 4035-4044.
- [I-20] P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada, A. Ajdari, *Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds numbers*, Physical Review Letters 99 (2007).
- [I-21] Y. Zhao, G. Chen, Q. Yuan, *Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel*, Aiche Journal 52 (2006) 4052-4060.
- [I-22] P. Guillot, A. Colin, *Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction*, Physical Review E 72 (2005).
- [I-23] M. Surmeian, M. N. Slyadnev, H. Hisamoto, A. Hibara, K. Uchiyama, T. Kitamori, *Three-layer flow membrane system on a microchip for investigation of molecular transport*, Analytical Chemistry 74 (2002) 2014-2020.
- [I-24] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, S. R. Quake, *Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device*, Physical Review Letters 86 (2001) 4163-4166.
- [I-25] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, G. M. Whitesides, *Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - scaling and mechanism of break-up*, Lab on a Chip 6 (2006) 437-446.
- [I-26] I. Shestopalov, J.D. Tice, R. F. Ismagilov, *Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system*, Lab on a Chip 4 (2004) 316-321.

- [I-27] T. Nisisako, T. Torii, T. Higuchi, *Novel microreactors for functional polymer beads*, Chemical Engineering Journal 101 (2004) 23-29.
- [I-28] M. L. J. Steegmans, K. G. P. H. Schroen, R. M. Boom, *Characterization of Emulsification at Flat Microchannel Y Junctions*, Langmuir 25 (2009) 3396-3401.
- [I-29] S. Yeom, S. Y. Lee, *Dependence of micro-drop generation performance on dispenser geometry*, Experimental Thermal and Fluid Science 35 (2011) 1565-1574.
- [I-30] S. Abraham, E. H. Jeong, T. Arakawa, S. Shoji, K. C. Kim, I. Kim, J. S. Go, *Microfluidics assisted synthesis of well-defined spherical polymeric microcapsules and their utilization as potential encapsulants*, Lab on a Chip 6 (2006) 752-756.
- [I-31] A. M. Ganan-Calvo, *Generation of steady liquid microthreads and micron-sized monodisperse sprays in gas streams*, Physical Review Letters 80 (1998) 285-288.
- [I-32] S. L. Anna, N. Bontoux, H. A. Stone, *Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels*, Applied Physics Letters 82 (2003) 364-366.
- [I-33] B. Dollet, W. van Hoeve, J.-P. Raven, P. Marmottant, M. Versluis, *Role of the channel geometry on the bubble pinch-off in flow-focusing devices*, Physical Review Letters 100 (2008).
- [I-34] S. Takeuchi, P. Garstecki, D. B. Weibel, G.M. Whitesides, *An axisymmetric flow-focusing microfluidic device*, Advanced Materials 17 (2005) 1067.
- [I-35] L. Yobas, S. Martens, W.-L. Ong, N. Ranganathan, *High-performance flow-focusing geometry for spontaneous generation of monodispersed droplets*, Lab on a Chip 6 (2006) 1073-1079.
- [I-36] P. B. Umbanhowar, V. Prasad, D. A. Weitz, *Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream*, Langmuir 16 (2000) 347-351.
- [I-37] A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, J. M. Gordillo, D. A. Weitz, *Absolute instability of a liquid jet in a coflowing stream*, Physical Review Letters 100 (2008).
- [I-38] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, H.A. Stone, *Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction*, Journal of Fluid Mechanics 595 (2008) 141-161.
- [I-39] T. Cubaud, T. G. Mason, *Capillary threads and viscous droplets in square microchannels*, Physics of Fluids 20 (2008).
- [I-40] T. Nisisako, T. Torii, T. Higuchi, *Droplet formation in a microchannel network*, Lab on a Chip 2 (2002) 24-26.

- [I-41] W. Lee, L. M. Walker, S. L. Anna, *Role of geometry and fluid properties in droplet and thread formation processes in planar flow focusing*, Physics of Fluids 21 (2009).
- [I-42] S. Yeom, S. Y. Lee, *Size prediction of drops formed by dripping at a micro T-junction in liquid-liquid mixing*, Experimental Thermal and Fluid Science 35 (2011) 387-394.
- [I-43] S. Sugiura, M. Nakajima, M. Seki, *Effect of channel structure on microchannel emulsification*, Langmuir 18 (2002) 5708-5712.
- [I-44] Q. Y. Xu, M. Nakajima, *The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device*, Applied Physics Letters 85 (2004) 3726-3728.
- [I-45] J. H. Xu, G. S. Luo, S. W. Li, G. G. Chen, *Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties*, Lab on a Chip 6 (2006) 131-136.
- [I-46] S. van der Graaf, T. Nisisako, C. Schroen, R. G. M. van der Sman, R. M. Boom, *Lattice Boltzmann simulations of droplet formation in a T-shaped microchannel*, Langmuir 22 (2006) 4144-4152.
- [I-47] Z. Nie, M. Seo, S. Xu, P. C. Lewis, M. Mok, E. Kumacheva, G. M. Whitesides, P. Garstecki, H. A. Stone, *Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids*, Microfluidics and Nanofluidics 5 (2008) 585-594.
- [I-48] J. M. Kohler, T. Kirner, *Nanoliter segment formation in micro fluid devices for chemical and biological micro serial flow processes in dependence on flow rate and viscosity*, Sensors and Actuators a-Physical 119 (2005) 19-27.
- [I-49] J. Husny, J. J. Cooper-White, *The effect of elasticity on drop creation in T-shaped microchannels*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 137 (2006) 121-136.
- [I-50] C.-X. Zhao, A. P. J. Middelberg, *Two-phase microfluidic flows*, Chemical Engineering Science 66 (2011) 1394-1411.
- [I-51] C. Cramer, P. Fischer, E. J. Windhab, *Drop formation in a co-flowing ambient fluid*, Chemical Engineering Science 59 (2004) 3045-3058.
- [I-52] T. Kawakatsu, G. Tragardh, C. Tragardh, M. Nakajima, N. Oda, T. Yonemoto, *The effect of the hydrophobicity of microchannels and components in water and oil phases on droplet formation in microchannel water-in-oil emulsification*, Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 179 (2001) 29-37.

- [I-53] R. Dreyfus, P. Tabeling, H. Willaime, *Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels*, Physical Review Letters 90 (2003).
- [I-54] C. Kleinstreuer, *Two-Phase Flow: Theory and Applications*, Taylor & Francis Books, Inc, New York,, 2003.
- [I-55] M. Bieberle, F. Fischer, E. Schleicher, D. Koch, H. J. Menz, H. G. Mayer, U. Hampel, *Experimental two-phase flow measurement using ultra fast limited-angle-type electron beam X-ray computed tomography*, Experiments in Fluids 47 (2009) 369-378.
- [I-56] R. L. Xu, O. A. Di Guida, *Comparison of sizing small particles using different technologies*, Powder Technology 132 (2003) 145-153.
- [I-57] W. L. Snwosill, *Particle Sizing*. Instrumentation Reference Book. 2010. pp. 175–189.
- [I-58] C. A. Sennoga, J. S. M. Yeh, J. Alter, E. Stride, P. Nihoyannopoulos, J. M. Seddon, D. O. Haskard, J. V. Hajnal, M.-X. Tang, R. J. Eckersley, *evaluation of methods for sizing and counting of ultrasound contrast agents*, Ultrasound in Medicine and Biology 38 (2012) 834-845.
- [I-59] L. S. Goldner, A. M. Jofre, J. Tang, *droplet confinement and fluorescence measurement of single molecules*, *Methods in Enzymology* Single Molecule Tools, Pt a: Fluorescence Based Approaches 472 (2010) 61-88.
- [I-60] F. S. O. Fritzsche, C. Dusny, O. Frick, A. Schmid, *Single-Cell Analysis in Biotechnology, Systems Biology, and Biocatalysis*, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 3 3 (2012) 129-155.
- [I-61] L. Mazutis, J.-C. Baret, A. D. Griffiths, *A fast and efficient microfluidic system for highly selective one-to-one droplet fusion*, Lab on a Chip 9 (2009) 2665-2672.
- [I-62] J. J. Agresti, E. Antipov, A. R. Abate, K. Ahn, A. C. Rowat, J.-C. Baret, M. Marquez, A. M. Klibanov, A. D. Griffiths, D. A. Weitz, *Ultrahigh-throughput screening in drop-based microfluidics for directed evolution* (vol 170, pg 4004, 2010), Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107 (2010) 6550-6550.
- [I-63] Z. H. Ma, H. G. Merkus, J. de Smet, C. Heffels, B. Scarlett, *New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape*, Powder Technology 111 (2000) 66-78.
- [I-64] E. Gelderblom, *Ultra-high-speed fluorescence Imaging*. Thesis at University of Twente (2012).

- [I-65] W. E. Huang, R. I. Griffiths, I. P. Thompson, M. J. Bailey, A. S. Whiteley, *Raman microscopic analysis of single microbial cells*, Analytical Chemistry 76 (2004) 4452-4458.
- [I-66] N.-T. Nguyen, S. Lassemone, F. A. Chollet, *Optical detection for droplet size control in microfluidic droplet-based analysis systems*, Sensors and Actuators B-Chemical 117 (2006) 431-436.
- [I-67] T. Allen, *Particle size analysis by sieving*. Elsevier, (Ed.). Powder Sampling and Particle Size Determination. 2003. pp. 208–250.
- [I-68] C. M. Alexander, J. C. Dabrowiak, J. Goodisman, *Gravitational sedimentation of gold nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science 396 (2013) 53-62.
- [I-69] A. Neumann, W. Hoyer, M. W. Wolff, U. Reichl, A. Pfitzner, B. Roth, *New method for density determination of nanoparticles using a CPS disc centrifuge (TM)*, Colloids and Surfaces B-Biointerfaces 104 (2013) 27-31.
- [I-70] R. A. Kautz, W. K. Goetzinger, B. L. Karger, *High-throughput microcoil NMR of compound libraries using zero-dispersion segmented flow analysis*, Journal of Combinatorial Chemistry 7 (2005) 14-20.
- [I-71] Y. Lin, S. Schiavo, J. Orjala, P. Vouros, R. Kautz, *Microscale LC-MS-NMR Platform Applied to the Identification of Active Cyanobacterial Metabolites*, Analytical Chemistry 80 (2008) 8045-8054.
- [I-72] J. Q. Zhang, Y. Yan, *On-line continuous measurement of particle size using electrostatic sensors*, Powder Technology 135 (2003) 164-168.
- [I-73] T. Tajdari, M. F. a. Rahmat, N.A. Wahab, *New technique to measure particle size using electrostatic sensor*, Journal of Electrostatics 72 (2014) 120-128.
- [I-74] M.-T. Tran, M. Boinet, A. Galerie, Y. Wouters, *Detection of breakaway oxidation with Acoustic Emission during titanium oxide scale growth*, Corrosion Science 52 (2010) 2365-2371.
- [I-75] J. V. Briongos, J. M. Aragon, M. C. Palancar, *Fluidised bed dynamics diagnosis from measurements of low-frequency out-bed passive acoustic emissions*, Powder Technology 162 (2006) 145-156.
- [I-76] M. Guo, Y. Yan, Y. Hu, D. Sun, X. Qian, X. Han, *On-line measurement of the size distribution of particles in a gas-solid two-phase flow through acoustic sensing and advanced signal analysis*, Flow Measurement and Instrumentation 40 (2014) 169-177.

- [I-77] A. Bastari, C. Cristalli, R. Morlacchi, E. Pomponi, *Acoustic emissions for particle sizing of powders through signal processing techniques*, Mechanical Systems and Signal Processing 25 (2011) 901-916.
- [I-78] F. Alba, G. M. Crawley, J. Fatkin, D. M. J. Higgs, P. G. Kippax, *Acoustic spectroscopy as a technique for the particle sizing of high concentration colloids, emulsions and suspensions*, Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 153 (1999) 495-502.
- [I-79] F. Foret, P. Kusy, *Microfluidics for multiplexed MS analysis*, Electrophoresis 27 (2006) 4877-4887.
- [I-80] I. M. Lazar, J. Grym, F. Foret, *Microfabricated devices: A new sample introduction approach to mass spectrometry*, Mass Spectrometry Reviews 25 (2006) 573-594.
- [I-81] C. H. Wallace, *Means for counting particles suspended in a fluid* (1953).
- [I-82] J. H. Nieuwenhuis, F. Kohl, J. Bastemeijer, P. M. Sarro, M. J. Vellekoop, *Integrated Coulter counter based on 2-dimensional liquid aperture control*, Sensors and Actuators B-Chemical 102 (2004) 44-50.
- [I-83] S. Murali, X. Xia, A. V Jagtiani, J. Carletta, J. Zhe, *Capacitive Coulter counting: detection of metal wear particles in lubricant using a microfluidic device*, Smart Materials and Structures 18 (2009) 037001.
- [I-84] L. L. Sohn, O. A. Saleh, G. R. Facer, A. J. Beavis, R. S. Allan, D. A. Notterman, *Capacitance cytometry: Measuring biological cells one by one*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 97 (2000) 10687-10690.
- [I-85] C. Elbuken, T. Glawdel, D. Chan, C. L. Ren, *Detection of microdroplet size and speed using capacitive sensors*, Sensors and Actuators A 171 (2011) 55-62.
- [I-86] S. Hutzler, D. Weaire, F. Elias, E. Janiaud, *Juggling with bubbles in cylindrical ferrofluid foams*, Philosophical Magazine Letters 82 (2002) 297-301.
- [I-87] D. Weaire, S. Hutzler, S. Cox, N. Kern, M. D. Alonso, W. Drenckhan, *The fluid dynamics of foams*, Journal of Physics-Condensed Matter 15 (2003) S65-S73.
- [I-88] S. Liu, Y. Gu, R.B. Le Roux, S.M. Matthews, D. Bratton, K. Yunus, A.C. Fisher, W.T.S. Huck, *The electrochemical detection of droplets in microfluidic devices*, Lab Chip 8 (2008) 1937-1942.
- [I-89] H. Liu, R. M. Crooks, *Highly reproducible chronoamperometric analysis in microdroplets*, Lab on a Chip 13 (2013) 1364-1370.

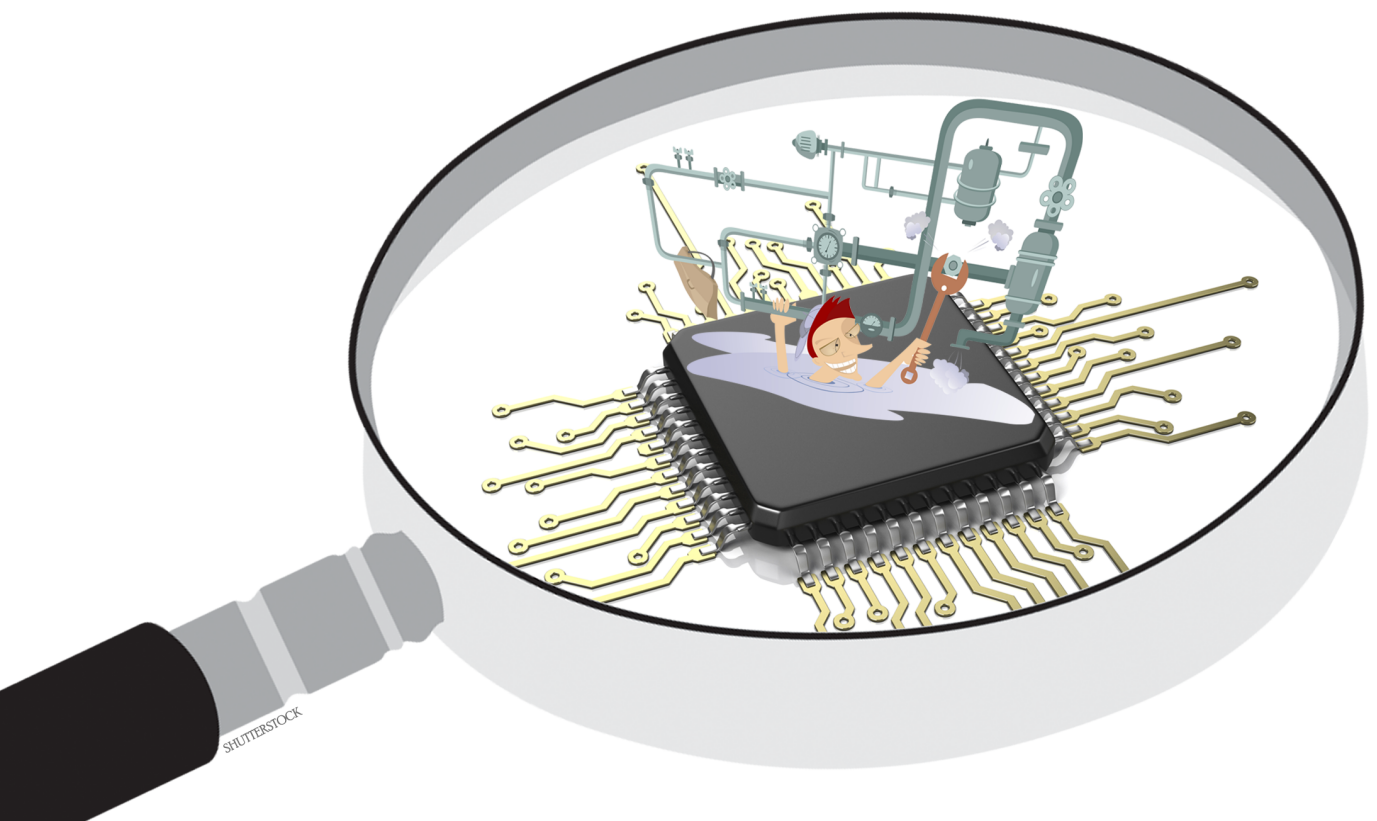
- [I-90] X. Lin, X. Hu, Z. Bai, Q. He, H. Chen, Y. Yan, Z. Ding, *A microfluidic chip capable of switching W/O droplets to vertical laminar flow for electrochemical detection of droplet contents*, Anal. Chim. Acta, 828 (2014) 70–79.
- [I-91] A. Suea-Ngam, P. Rattanasat, O. Chailapakul, M. Srisa-Art, *Electrochemical droplet-based microfluidics using chip-based carbon paste electrodes for high-throughput analysis in pharmaceutical applications*, Anal. Chim. Acta 883 (2015) 45–54.
- [I-92] N. Fietkau, G. Du, S. M. Matthews, M. L. Johns, A. C. Fisher, R. G. Compton, *Chronoamperometric sizing and locating of spherical particles via potential-step transients*, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 7801-7807.
- [I-93] N. V. Rees, R. G. Compton, *Voltammetric sizing of particles: chronoamperometry of impact events in acoustically agitated particulate suspensions*, Analyst 132 (2007) 635-637.
- [I-94] N. V. Rees, S. M. Matthews, K. Yunus, A. C. Fisher, R. G. Compton, *A Method for the Positioning and Tracking of Small Moving Particles*, Angewandte Chemie-International Edition 48 (2009) 2376-2378.
- [I-95] N. Fietkau, F. G. Chevallier, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *Voltammetric sizing of a sphere*, Chemphyschem 7 (2006) 2162-2167.
- [I-96] T. Sun, H. Morgan, *Single-cell microfluidic impedance cytometry: a review*, Microfluidics and Nanofluidics 8 (2010) 423-443.
- [I-97] A. R. Varlan, P. Jacobs, W. Sansen, *New design technique for planar conductometric haematocrit sensors*, Sensors and Actuators B 34 (1996) 258-264.
- [I-98] S. Gawad, K. Cheung, U. Seger, A. Bertsch and Ph. Renaud, *Dielectric spectroscopy in a micromachined flow cytometer: theoretical and practical considerations*, Lab on a Chip 4 (2004) 241-251.
- [I-99] C. Luo, X. Yang, O. Fu, M. Sun, Q. Ouyang, Y. Chen, H. Ji, *Picoliter-volume aqueous droplets in oil: Electrochemical detection and yeast cell electroporation*, Electrophoresis 27 (2006) 1977-1983.
- [I-100] E. W. M. Kemna, L. I. Segerink, F. Wolbers, I. Vermes, A. van den Berg, *Label-free, high-throughput, electrical detection of cells in droplets*, Analyst 138 (2013) 4585-4592.
- [I-101] S. Gawad, L. Schild, Ph. Renaud, *Micromachined impedance spectroscopy flow cytometer for cell analysis and particle sizing*, Lab on a Chip 1 (2001) 76-82.

- [I-102] R. Rodriguez-Trujillo, M.A. Ajine, A. Orzan, M.D. Mar, F. Larsen, C.H. Clausen, W. E. Svendsen, *Label-free protein detection using a microfluidic Coulter-counter device*, Sensor. Actuat. B 190 (2014) 922-927.
- [I-103] J. Mok, M. N. Mindrinos, R. W. Davis, M. Javanmard, *Digital microfluidic assay for protein detection*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 111 (2014) 2110-2115.
- [I-104] K. Cheung, S. Gawad, Ph. Renaud, *Impedance Spectroscopy Flow Cytometry*, Cytometry Part A 65A (2005) 124-132.
- [I-105] S. Gawad, T. Sun, N. G. Green, H. Morgan, *Impedance spectroscopy using maximum length sequences: Application to single cell analysis*, Review of Scientific Instruments 78 (2007) 054301.
- [I-106] N. Srivastava, M. A. Burns, *Electronic drop sensing in microfluidic devices: automated operation of a nanoliter viscometer*, Lab on a Chip 6 (2006) 744-751.
- [I-107] F. Wang, M. A. Burns, *Multiphase bioreaction microsystem with automated on-chip droplet operation*, Lab on a Chip 10 (2010) 1308-1315.

CHAPITRE

II

FABRICATION des PUCES MICROFLUIDIQUES



II. FABRICATION DES PUCES MICROFLUIDIQUES

Le développement de la microfluidique durant ces dernières années provoque une utilisation accrue des nouvelles méthodes de fabrication des puces microfluidiques. Historiquement, le développement des techniques de microfabrication pour l'électronique a donné naissance aux MEMS « Micro Electro Mechanical Systems » dans les années 1970. A partir de cette date, plusieurs recherches ont été faites afin d'innover et de mettre au point des méthodes de gravure. Grâce à ces dernières, le domaine d'application des MEMS s'est étendu aux systèmes fluidiques comprenant des canaux dans un substrat. Depuis la fin des années 1990, des techniques basées sur la lithographie sont largement utilisées pour la fabrication des puces microfluidiques. La lithographie consiste à réaliser une empreinte du motif souhaité dans un film de matière sensible à un rayonnement qui dépend de la méthode utilisée. Deux techniques de lithographie ont été utilisées pour la fabrication des dispositifs microfluidiques dans ce travail de thèse : la photolithographie classique et la lithographie molle (ou "soft lithography" en anglais). Pour la fabrication des microélectrodes, un dépôt de métal par évaporation (PVD = Physical Vapor Deposition) a été utilisé. Les détails sur les protocoles de fabrication sont donnés au cours de ce chapitre.

Il est important de noter qu'étant donné les petites dimensions des puces microfluidiques et du fait que l'air contient des microparticules, la micro fabrication se fait généralement dans un environnement propre, appelé "salle blanche", pour éviter par exemple que les microparticules bouchent des microcanaux.

II.1. SALLE BLANCHE

La salle blanche (ou "clean room" en anglais) est une ou plusieurs pièces conçues pour maintenir plusieurs paramètres, comme le taux de poussières, la température, la pression et l'humidité, à des niveaux spécifiques et précis de façon à pouvoir y réaliser des opérations sensibles à ces facteurs. Ces opérations sont par exemple la fabrication des dispositifs nécessitant une structuration à l'échelle micrométrique comme les semi-conducteurs et les puces microfluidiques.

La classification des salles blanches est basée sur le nombre de particules par unité de volume présentes dans l'air, mesuré à l'aide d'un appareil appelé compteur de particules. Selon l'endroit, ce nombre peut varier d'un million à un milliard de particules de taille différente par m³. Pour obtenir un milieu aussi propre que possible, l'air entrant dans la salle blanche est filtré pour éliminer des particules indésirables de taille supérieure à 500 nm. La figure II.1 présente les différentes classes de salle blanche.

ISO 14644-1 Cleanroom Standards

Class	maximum particles/m ³						FED STD 209E equivalent
	≥0.1 μm	≥0.2 μm	≥0.3 μm	≥0.5 μm	≥1 μm	≥5 μm	
ISO 1	10	2.37	1.02	0.35	0.083	0.0029	
ISO 2	100	23.7	10.2	3.5	0.83	0.029	
ISO 3	1,000	237	102	35	8.3	0.29	Class 1
ISO 4	10,000	2,370	1,020	352	83	2.9	Class 10
ISO 5	100,000	23,700	10,200	3,520	832	29	Class 100
ISO 6	1.0×10 ⁶	237,000	102,000	35,200	8,320	293	Class 1,000
ISO 7	1.0×10 ⁷	2.37×10 ⁶	1,020,000	352,000	83,200	2,930	Class 10,000
ISO 8	1.0×10 ⁸	2.37×10 ⁷	1.02×10 ⁷	3,520,000	832,000	29,300	Class 100,000
ISO 9	1.0×10 ⁹	2.37×10 ⁸	1.02×10 ⁸	35,200,000	8,320,000	293,000	Room air

Figure II.1 : Classification des salles blanches selon les normes ISO [II-1].

La photolithographie se réalise généralement dans une salle de classe 100 (ISO 5) ou de classe 1000 (ISO 6) en prenant les précautions nécessaires tandis que la lithographie molle peut se faire dans un environnement moins propre.

Il faut noter que le corps humain constitue aussi une source de contaminants comme les poils, les cheveux ou encore les cellules de peau morte. Des équipements spécifiques comme les couvre-cheveux, les gants, les chaussons et les combinaisons sont obligatoires pour travailler dans une salle blanche et éviter au maximum toute pollution.

Les puces microfluidiques développées dans ce travail ont été fabriquées dans deux salles blanches différentes. La première est celle de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) à l'Université de Paris-Sud (Orsay). Elle fait partie du réseau CTU (Centrale de Technologie Universitaire) qui regroupe sept grandes centrales de micro et nanotechnologies en France. Cette grande salle blanche est divisée en plusieurs parties de classement ISO différent. De nombreux équipements sont disponibles ; ils permettent d'utiliser différentes

techniques de micro- et nanotechnologie comme la gravure, l'alignement, la photolithographie et le dépôt, et également de caractérisation des dispositifs réalisés.

La deuxième salle blanche se trouve sur le campus de Jussieu et appartient à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP). Cette salle, de taille relativement petite, est composée de deux zones dont une en classe ISO 6 et l'autre en classe ISO 7. Elle dispose des équipements principaux pour la photolithographie, le dépôt et les caractérisations optique et physique.

II.2. LA LITHOGRAPHIE MOLLE (SOFT)

La lithographie molle est une technique de microfabrication destinée à fabriquer ou à reproduire des structures à partir de moules et de tampons en élastomère (polymères présentant des propriétés élastiques). La technique la plus répandue en lithographie soft est l'empreinte par moulage [II-2]. Celle-ci consiste à mouler un monomère polymérisable sur une surface micro structurée, appelée moule ou "master", afin de former une empreinte de ces structures sur l'élastomère polymérisé. Un assemblage du bloc d'élastomère sur un substrat suit la polymérisation. Le motif créé entre le substrat et l'empreinte des structures dans l'élastomère correspond alors aux structures microfluidiques que l'on souhaite élaborer. Le succès de cette technologie repose principalement sur le fait que le motif du moule est reproduit avec une précision de l'ordre du micromètre.

La fabrication du moule peut se faire soit par une gravure profonde du silicium en utilisant la technique DRIE ("Deep Reactive Ion Etching") soit en utilisant la photolithographie d'une résine comme la SU-8.

II.2.1. LE PDMS

En lithographie molle, l'élastomère le plus utilisé pour la fabrication des puces microfluidiques est le PDMS (PolyDiMéthylSiloxane). C'est un polymère organo-minéral (structure contenant du carbone et du silicium) de la famille des siloxanes (mot dérivé de silicium, oxygène et alcane). Sa formule est $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, n étant le nombre de répétitions du monomère. En fonction de la taille de la chaîne de monomères, le PDMS pourra être presque liquide (n faible) ou semi solide (n grand). Les liaisons siloxane permettent

d'obtenir une chaîne de polymères flexible avec un haut niveau de viscoélasticité. Une structuration du PDMS (solide) peut se faire en ajoutant un agent réticulant, ainsi qu'en augmentant la température [II-3] afin d'accélérer la réaction qui est présentée sur la figure II.2.

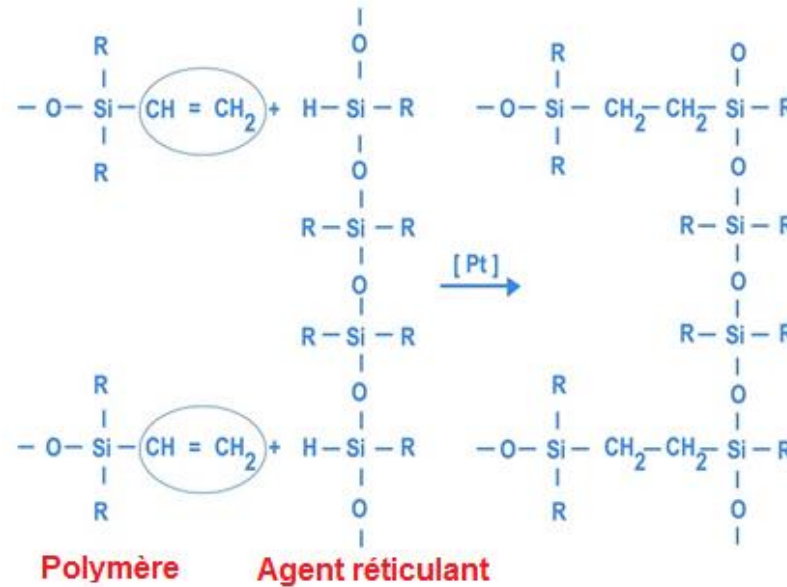


Figure II.2 : Réaction de réticulation du PDMS [II-4].

Cette structuration représente le principe de fabrication des dispositifs microfluidiques à base d'élastomère par la technique du moulage. En effet, le PDMS à l'état liquide mélangé à un agent réticulant est versé sur un moule micro-structuré et chauffé afin d'obtenir, comme le montre la figure II.3, une réplique du moule en élastomère (PDMS réticulé).

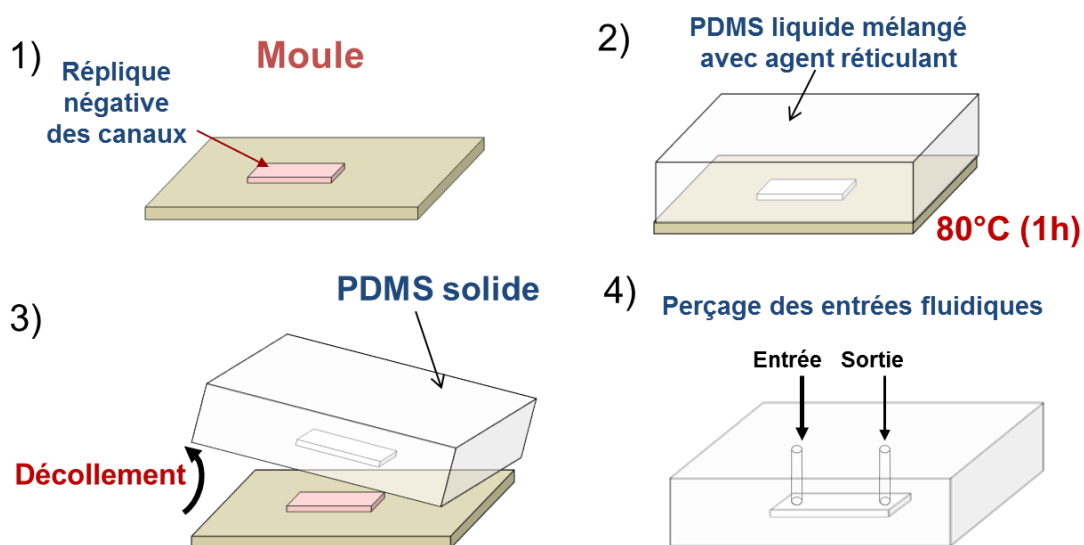


Figure II.3 : Schéma expliquant la fabrication des microstructures en PDMS.

Le collage irréversible de la pièce en PDMS, le canal, au substrat en verre se fait généralement par une activation au plasma d'oxygène en créant des liaisons covalentes. En effet, une oxydation du PDMS, à l'aide d'un plasma, modifie la chimie de surface du PDMS et les groupes fonctionnels $\text{-O-Si(CH}_3)_2$ présents à la surface du PDMS : des groupes silanols -O-Si-OH se substituent aux groupes méthyles -CH_3 [II-5, II-6]. Ceci permet de coller le PDMS de manière covalente (à l'échelle atomique) sur une surface de verre également oxydée grâce à la création de liaisons Si-O-Si suite au départ des molécules d'eau [II-7] (figure II.4).

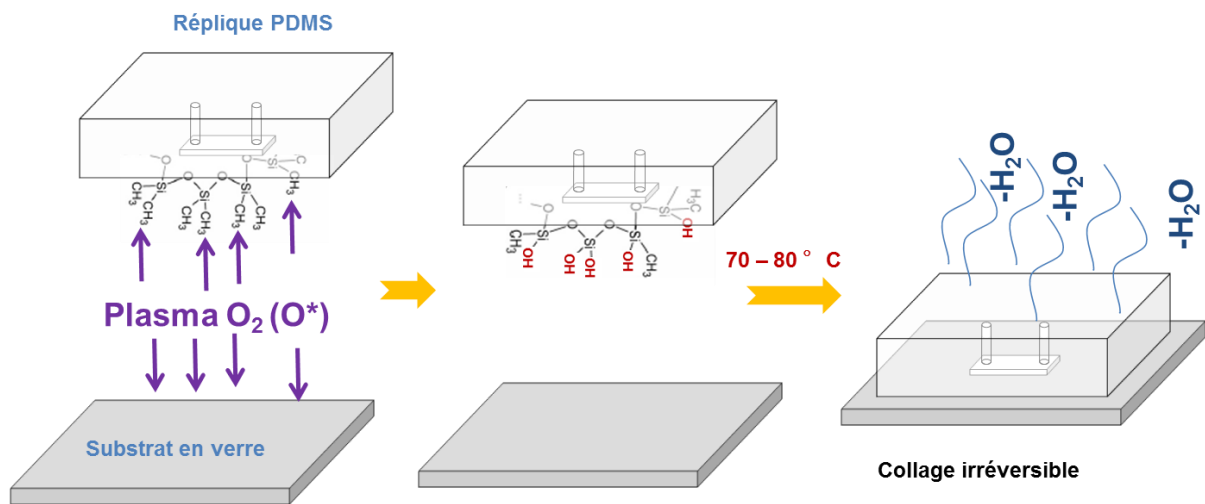


Figure II.4 : Collage des canaux structurés en PDMS sur un substrat en verre.

La présence des groupes silanols rend la surface du PDMS hydrophile et l'angle de contact peut diminuer de 109° jusqu'à 5° lors du traitement de surface selon les paramètres du plasma comme la puissance, le temps de traitement ainsi que la pression de l'enceinte [II-8]. Ces paramètres influencent la qualité du collage, les meilleurs collages étant obtenus lorsqu'une puissance faible et une pression élevée sont appliquées pendant un temps court [II-8]. Les faibles pressions induisent un bombardement anisotrope tandis qu'une oxydation prolongée et à forte puissance de la surface transforme le PDMS en silice, ce qui affaiblit la zone interfaciale [II-8, II-9].

Le problème principal de ce traitement est sa stabilité dans le temps. En effet, le PDMS retrouve peu à peu ses propriétés initiales et redevient hydrophobe. La modification de la surface n'est efficace que pendant 30 minutes [II-10]. Pour garantir une stabilité du collage dans le temps, des traitements supplémentaires peuvent être effectués après le plasma d'oxygène comme par exemple un recuit du PDMS après collage [II-11] ou bien un dépôt de

films organiques suivi par un deuxième traitement plasma pour activer aussi le film déposé [II-6].

Par ailleurs, le PDMS n'est pas perméable à l'eau, au glycérol, au méthanol ou à l'éthanol, qu'il soit oxydé au plasma ou pas. A contrario, il est très perméable à certains gaz ainsi qu'aux petites molécules [II-12]. De plus, il se déforme et se gonfle en présence de diisopropylamine, de chloroforme et d'éther et dans une moindre mesure en présence d'acétone, de propanol et de pyridine.

Le PDMS présente de nombreux avantages par rapport à d'autres polymères : en plus de sa biocompatibilité et de son coût raisonnable, les systèmes élaborés sont optiquement transparents. Ajoutons qu'il est possible de fabriquer plusieurs dispositifs en une seule journée et qu'il est également aisé de connecter un système en PDMS à des tubes et des éléments standards utilisés pour faire circuler les fluides.

Quant aux inconvénients, il est impossible à notre connaissance d'effectuer des dépôts métalliques sur le PDMS. Ceci limite fortement l'intégration d'électrodes dans ces systèmes. Néanmoins, ce problème est minimisé par le fait que le PDMS se colle facilement sur un substrat de verre à l'aide d'un traitement plasma, même en présence d'une large surface métallique sur le verre qui pourrait empêcher un bon collage. De plus, le PDMS est un matériau qui vieillit et au bout de quelques années les propriétés mécaniques de ce matériau peuvent être modifiées. Un autre inconvénient important est qu'il présente une perméabilité à la vapeur d'eau, ce qui rend difficile le contrôle de l'évaporation dans les dispositifs en PDMS.

II.2.2. SILANISATION DE SUBSTRATS EN SILICIUM

Le matériau le plus utilisé comme support pour fabriquer des moules pour la lithographie molle est le silicium. La réplique négative de la structure souhaitée est portée sur des substrats plats en Si de tailles différentes, soit par une gravure humide ou sèche, soit par une photolithographie qui sera décrite dans le sous-chapitre suivant. Lors de la réticulation du PDMS sur le silicium, une forte adhésion entre la réplique et le moule peut avoir lieu, ce qui peut conduire à une fracture du moule ou une déchirure de la réplique lors du décollement. La forte adhérence entre le PDMS et le silicium est dû au fait que la surface du moule est

hydrophile. Pour augmenter le caractère hydrophobe du silicium et donc diminuer l'adhérence du PDMS, la surface du moule doit être modifiée en y appliquant une procédure de silanisation [II-13]. Cette procédure consiste à ajouter un groupe fonctionnel de silane à la surface. Le silicium adsorbe naturellement l'humidité en formant des terminaux Si-OH à la surface des substrats et les groupes OH rendent la surface hydrophile. La surface du silicium peut être salinisée en ajoutant le diméthyldichlorosilane (DMDCS) ou le triméthylchlorosilane (TMCS). Le groupe Cl de ces produits va réagir avec le groupe OH de la surface selon la réaction présentée sur la figure II.5.

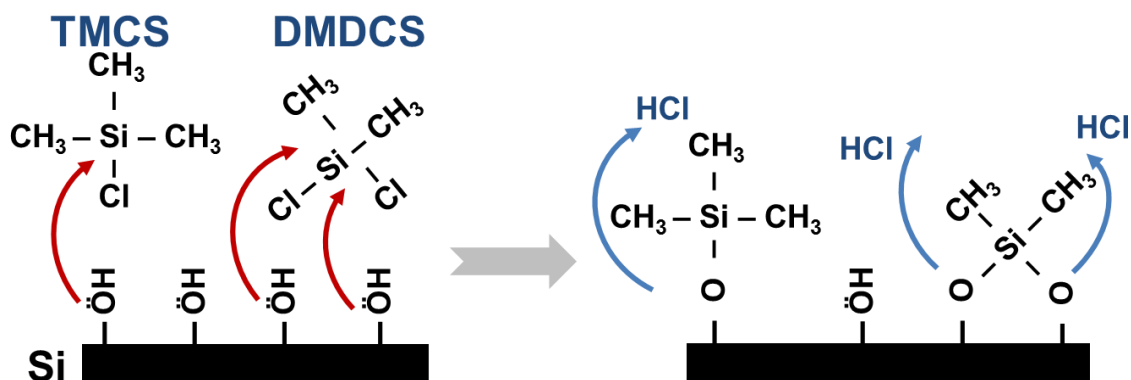


Figure II.5 : Silanisation de la surface d'un substrat en silicium par le TMCS et le DMDCS.

La présence des groupes méthyle après la silanisation rend la surface du substrat hydrophobe. Le fait qu'une molécule de DMDCS, de par la présence de deux groupements Cl, peut faire deux liaisons avec la surface du substrat, rend ce produit plus avantageux que le TMCS car la silanisation dans ce cas est plus stable et plus homogène.

II.3. LA PHOTOLITHOGRAPHIE

II.3.1. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La photolithographie consiste à transférer des motifs prédéfinis sur un substrat en appliquant une résine photosensible sous forme d'un film fin sur la surface du substrat et en exposant ensuite la résine à des rayonnements lumineux à travers un masque optique formé de zones opaques et transparentes. La réalisation d'une photolithographie peut être décrite généralement en trois étapes principales (figure II. 7) :

- i) L'enduction de la résine : elle consiste à étaler sur un substrat ou un échantillon propre une couche de résine de façon uniforme et contrôlée. Cela se fait généralement à l'aide d'une tournette ou "spin-coater" qui fait appel aux forces centrifuges. L'épaisseur de la couche de résine souhaitée, qui correspondra à la hauteur de la structure, est contrôlée par la vitesse de rotation de la tournette et le temps de rotation. Ces paramètres dépendent des propriétés physicochimiques de la résine, notamment sa viscosité. Un problème couramment rencontré lors de l'étalement par centrifugation repose sur le fait que la résine s'accumule davantage aux bords du substrat où la couche sera plus épaisse (effet de bord).

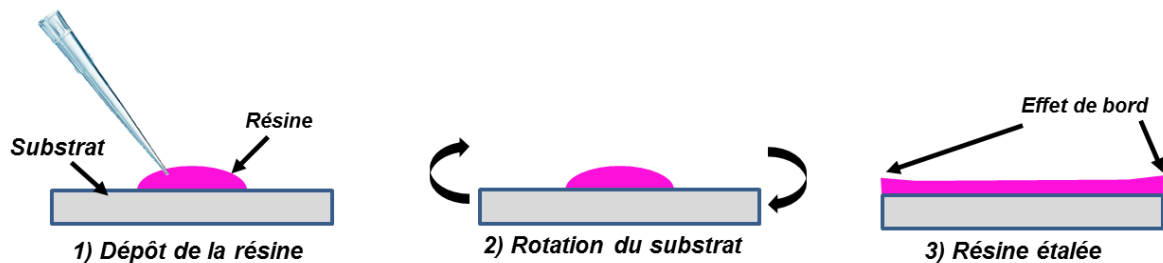


Figure II.6 : Etapes d'enrésinement sur un substrat.

Il existe aussi des résines photosensibles sous forme de film sec ou "dry film" d'épaisseur bien contrôlée. L'étalement sur les substrats se fait par une procédure de laminage. Un avantage de ces résines par rapport aux résines classiques se manifeste par le fait qu'aucun effet de bord n'est observé après l'étalement. La procédure d'enduction des films secs utilisés dans ces travaux sera détaillée en paragraphe II.7.2.2.

- ii) L'insolation : cette étape consiste à exposer de façon sélective la résine photosensible à un rayonnement de lumière ultraviolette de longueur d'onde précise en utilisant un masque optique. Les rayons passant au travers du masque engendrent des réactions chimiques dépendant de la formulation de la résine. Une duplication des motifs du masque est alors obtenue en négatif ou en positif selon le type de résine utilisée.
- iii) Le développement : il consiste à révéler l'image latente par la dissolution sélective de la couche photosensible dans un solvant spécifique que l'on appelle le développeur.

Selon le type de résine utilisée (positive ou négative), l'image obtenue sera l'image du masque ou de son complément.

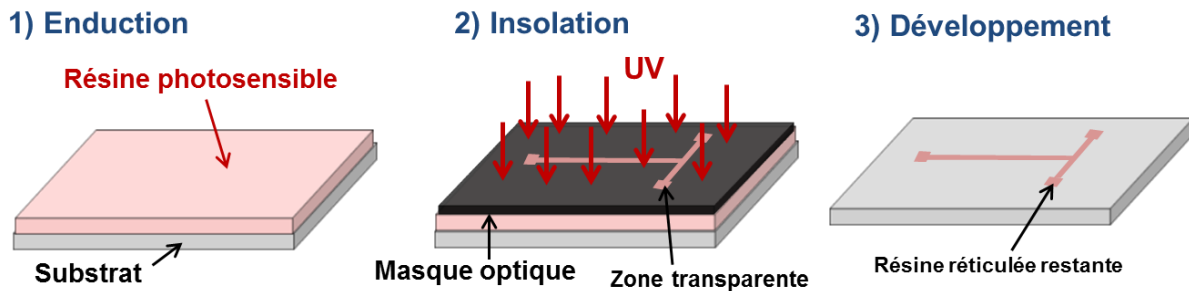


Figure II.7 : Etapes principales de la lithographie avec une résine négative.

Dans cette étape, le temps du développement est également un paramètre important qui dépend de la nature de la résine ainsi que de son épaisseur. Un développement long dans le solvant peut conduire à une dissolution des zones devant rester alors qu'une durée courte peut causer un développement incomplet conduisant à des zones où la résine n'a pas été dissoute.

De façon générale, il existe deux types de résine, la résine positive et la résine négative. Une résine est dite positive lorsque les zones exposées à la lumière deviennent solubles pendant le développement car le rayonnement ultraviolet produit une transformation chimique des macromolécules, entraînant une solubilité accrue des zones exposées dans le développeur. Au contraire, une résine est dite négative lorsque les zones exposées demeurent pendant le développement, ce qui n'a pas été exposé étant dissout lors du développement. Dans ce cas, le rayonnement UV entraîne une polymérisation des zones exposées, conférant ainsi à ces zones une tenue particulière au solvant de développement alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans ce solvant. Il existe également des résines, dites réversibles, qui ont la propriété de changer de polarité (positive ou négative) selon la procédure d'application, ou parfois suite à une étape de recuit appelée recuit d'inversion ou "reversal bake" en anglais.

Des étapes complémentaires peuvent survenir dans les protocoles photolithographiques. Certaines sont requises selon le type de résine utilisée ou la nature du substrat, alors que d'autres sont optionnelles selon le procédé envisagé et le degré

d'optimisation à atteindre pour la réalisation du dispositif. Une brève description de ces étapes est donnée ci-dessous :

- i) La déshydratation : cette étape a pour but de retirer les molécules d'eau présentes à la surface de l'échantillon et donc d'augmenter l'adhérence de la résine. Elle se fait juste avant l'étalement de la résine.
- ii) L'utilisation de promoteur d'adhérence : c'est une étape qui permet, lorsque le promoteur d'adhérence est étalé avant le dépôt de la résine, d'obtenir également une meilleure adhérence de la résine.
- iii) L'exposition du substrat au plasma à O_2 ou à Ar : en plus de sa capacité à nettoyer la surface du substrat, cette étape permet également d'améliorer l'adhésion entre la résine et le substrat en général.
- iv) Le recuit "soft bake" : il consiste à évaporer les solvants de la résine après l'étalement, au four ou sur plaque chauffante à une température et une durée précises.
- v) Le recuit "Post-Exposition Bake" (PEB) : pour faire réagir la partie exposée de certaines résines, une étape de traitement thermique après exposition et avant développement est nécessaire.
- vi) L'enlèvement des bords de résine : cette étape permet de retirer l'accumulation de résine sur les bords ou les coins des échantillons. Son utilisation dépend de la précision requise et du format de l'échantillon. Cela peut se faire suite à l'étalement de la résine ou après le recuit "soft" par des étapes supplémentaires d'exposition et de développement avec utilisation d'un masque adapté à la taille de l'échantillon.
- vii) Le recuit de durcissement : il est utilisé pour durcir la résine et la rendre plus résistante aux attaques des solutions (généralement acides) comme par exemple lors des gravures chimiques. Cette étape est appliquée après le développement.
- viii) L'exposition en pleine plaque ("Flood exposition") : cette étape est parfois nécessaire pour les résines réversibles. Il s'agit d'exposer la résine sans masque afin d'inverser sa polarité. Dans ce cas, elle est appliquée après l'étape de PEB. Elle peut également dans d'autres cas être utilisée afin de durcir la résine après l'étape de développement.

II.3.2. GENERATION DE MASQUES

La photolithographie nécessite l'utilisation de masques qui permettent/empêchent le passage de rayonnements optiques dans les zones définies. Ces masques optiques sont souvent fabriqués à l'aide d'un système précis d'écriture à laser ("Direct Writing Laser", DWL). Ce système est un appareil optique de grande précision utilisant une technologie de génération de pixels par balayage laser. Selon la taille de la tête d'écriture, des résolutions différentes à partir de 0,5 μm peuvent être obtenues. Le terme résolution décrit l'aptitude d'un système optique à distinguer deux objets l'un de l'autre. Pour les microsystèmes, la résolution définit la plus petite distance ou espace que l'on arrive à transférer dans une résine photosensible. Pour des motifs plus petits, l'utilisation de faisceaux d'électrons ("e-beam") permet de pousser cette limite à 2,5 nm. Les masques optiques peuvent être constitués d'une plaque en verre sur laquelle des films de chrome et de résine photosensible sont superposés. Le motif souhaité sera transféré sur la résine en l'exposant au laser de la tête d'écriture qui se déplace sur la plaque (c'est la plaque qui se déplace sur certaines machines). Un développement de la résine insolée est nécessaire avant l'immersion de la plaque dans une solution de gravure du chrome qui enlèvera le chrome dans les zones non recouvertes de résine qui correspondent au motif à transférer. Le chrome restant sur la plaque sera utilisé pour définir les zones de masquage en photolithographie. Il est important d'ajouter qu'une étape d'inspection de la bonne qualité de la gravure du chrome au microscope optique est nécessaire. La résine restante sur la plaque peut être éliminée en plongeant la plaque dans un bain d'acétone.

Si la plus petite dimension d'un motif est supérieure à 50 μm , la fabrication des masques peut être réalisée autrement. Il s'agit d'imprimer le motif sur une feuille de plastique transparente en utilisant une imprimante à haute résolution, cette méthode étant beaucoup moins coûteuse. Dans ces travaux et lors de la réalisation des masques à motifs de l'ordre de 100 μm , nous avons imprimé ces derniers avec une imprimerie professionnelle. Les motifs ont été dessinés à l'aide d'un logiciel commercial "Clewinn" destiné à ce type de travail.

II.4. DEPOT PHYSIQUE PAR EVAPORATION

Le dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition", PVD) est un procédé consistant à recouvrir un substrat quelconque par des vapeurs du matériau à déposer [II-14]. Le transport des vapeurs de la cible vers le substrat nécessite un milieu passif (vide ou

atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt. Ils se différencient par le mode d'évaporation de la cible : chauffage (effet Joule, induction), bombardement électronique, faisceau laser, arc électrique...

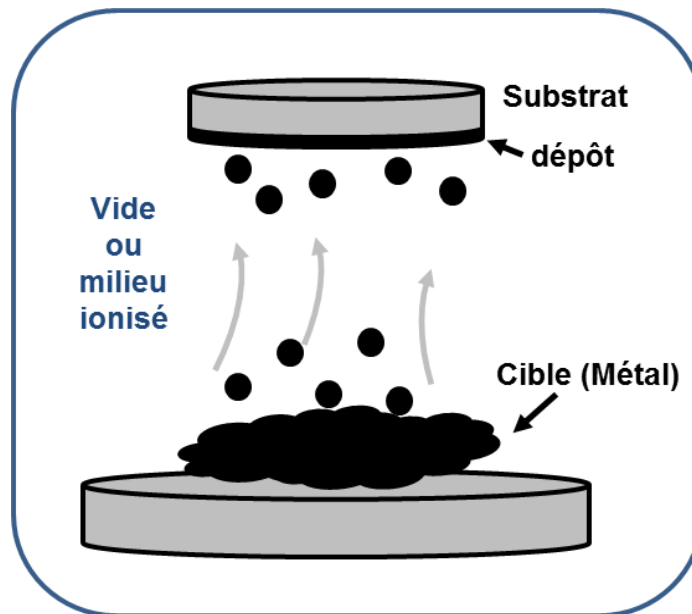


Figure II.8 : Schéma expliquant le principe du dépôt PVD.

L'évaporation par chauffage (à résistance) nécessite une puissance importante pour la réaliser mais son principal avantage est la vitesse élevée de dépôt. Par contre, un inconvénient apparaît lors du dépôt d'alliages si les différents composés de ce dernier ont des températures de fusion ou des pressions de vapeur saturantes très différentes car ceci perturbe l'homogénéité du dépôt.

Le bombardement électronique fournit aux particules évaporées une énergie forte qui permet de réaliser un dépôt à grande vitesse avec une bonne homogénéité, raison pour laquelle cette méthode est la plus répandue.

L'ablation laser est une technique qui évapore la cible sous forme de plasma par un faisceau laser impulsif. Cela nécessite la réalisation d'un vide poussé dans le réacteur de sorte que la pureté du dépôt dépend seulement de la pureté de la cible. Autre avantage, le dépôt peut se réaliser à température ambiante.

Dans nos travaux, nous avons utilisé les méthodes d'évaporation par bombardement électronique et par chauffage à résistance.

II.5. NETTOYAGE DES SUBSTRATS

Les contraintes de propreté exigées pour la microfabrication nous obligent à nettoyer les substrats avec précaution. Un bon nettoyage de surface aide à éliminer des particules et contaminants pouvant s'y trouver et augmente l'homogénéité de la résine à étaler ainsi que son adhésion sur la surface du substrat. En général, le processus de nettoyage dépend de la nature du substrat ainsi que du degré de sensibilité de la technique de fabrication à utiliser.

Pour les substrats en silicium, nous avons utilisé une procédure spécifique suivie dans la salle blanche de l'IEF. Cette procédure comporte deux parties, un nettoyage par solvants et un nettoyage par acides. Les étapes correspondantes sont décrites respectivement dans les figures II.9 et II.10. Le nettoyage par solvants (acétone puis éthanol) permet d'éliminer une grande partie des impuretés et particules à la surface du substrat. En ce qui concerne le nettoyage par acides, on utilise d'abord l'acide hydrofluorique (HF) pour enlever la couche d'oxyde natif, puis la solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) pour former une nouvelle couche d'oxyde dont l'interface avec le silicium est plus propre, et enfin l'acide HF à nouveau pour retirer la couche d'oxyde et tous les contaminants attachés à celle-ci.

Concernant les substrats en verre, le nettoyage par solvants est principalement utilisé alors que le nettoyage par acides n'est utilisé que partiellement car l'acide hydrofluorique attaque le verre. Par ailleurs, il a été remarqué qu'une durée d'immersion de 3 min dans la solution piranha n'était pas suffisante et aboutissait à une mauvaise adhésion de la résine sur les substrats. Il s'est avéré qu'un temps d'immersion de 30 min était nécessaire pour obtenir une bonne adhésion. Notons qu'une étape de déshydratation a été faite systématiquement avant l'enrésinement sur les substrats en verre en les chauffant à 200°C sur une plaque chauffante pendant 20 min.

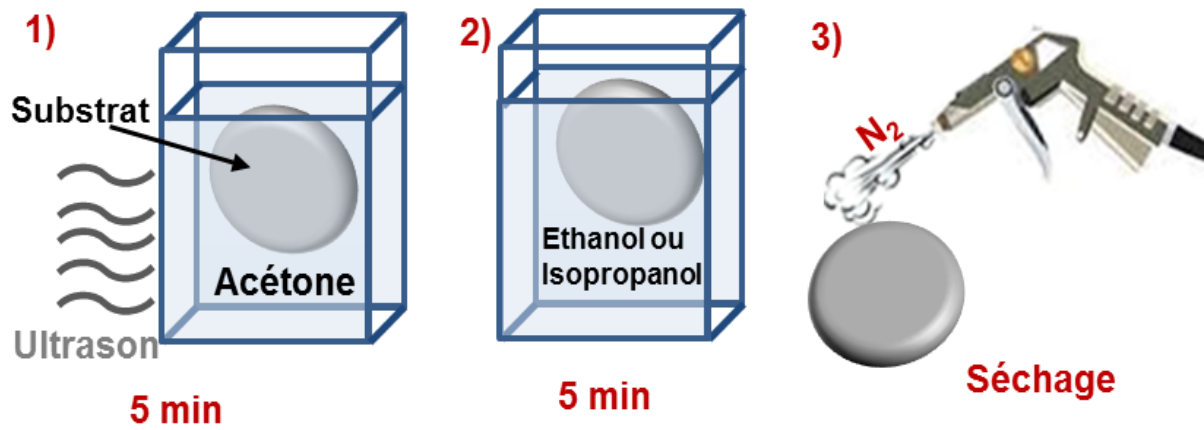


Figure II.9 : Procédure utilisée pour le nettoyage des substrats par solvants.

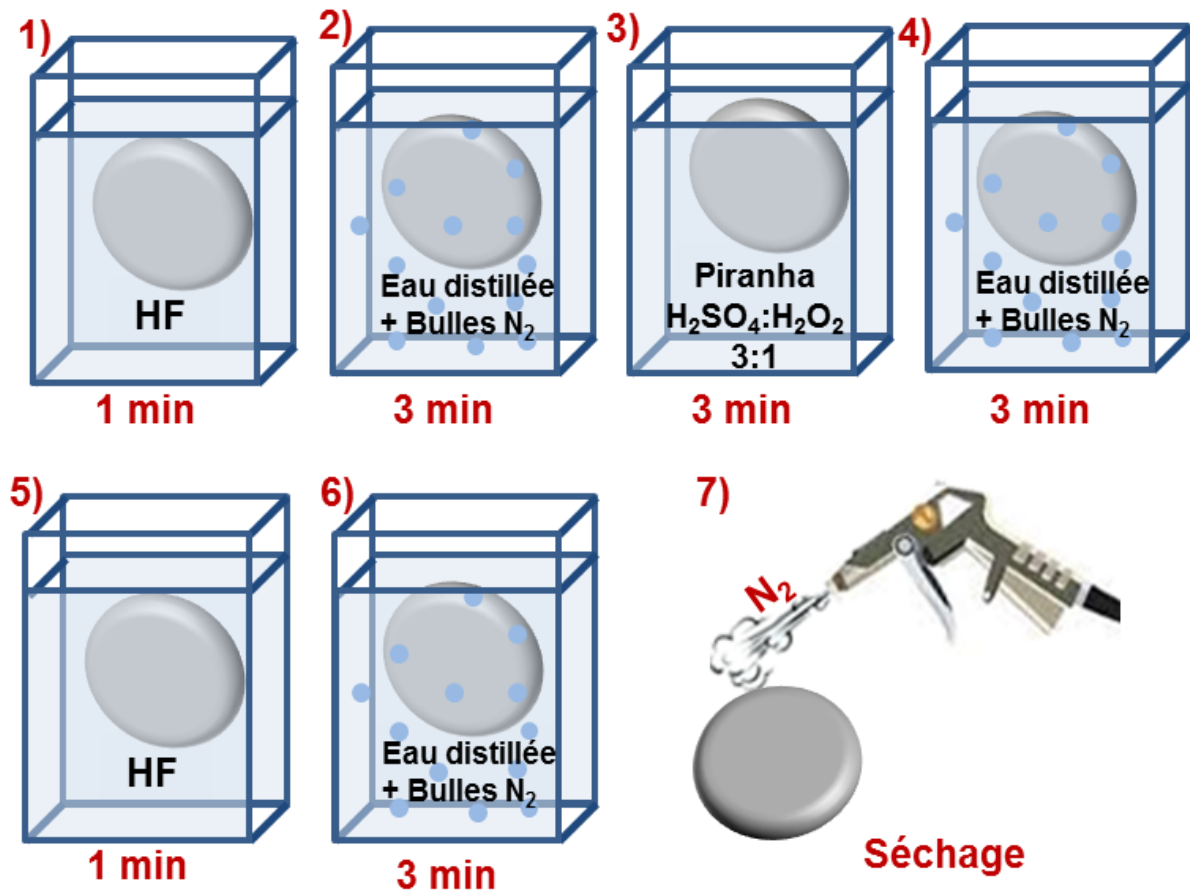


Figure II.10 : Procédure utilisée pour le nettoyage des substrats par acides.

II.6. REALISATION DES MICROSYSTEMES EN PDMS CONTENANT DES MICROELECTRODES COTE A COTE.

Le dispositif microfluidique contenant des électrodes en configuration côte à côte est présenté sur la figure II.11. La structure microfluidique a été fabriquée en PDMS et collée sur un substrat en verre. Elle est composée d'une entrée principale appelée "entrée de phase continue" qui conduit à un canal de 50 μm de largeur et de six entrées appelées "entrées de phase dispersée" conduisant à des branches de différentes largeurs dont les sorties débouchent dans le canal de la phase continue.

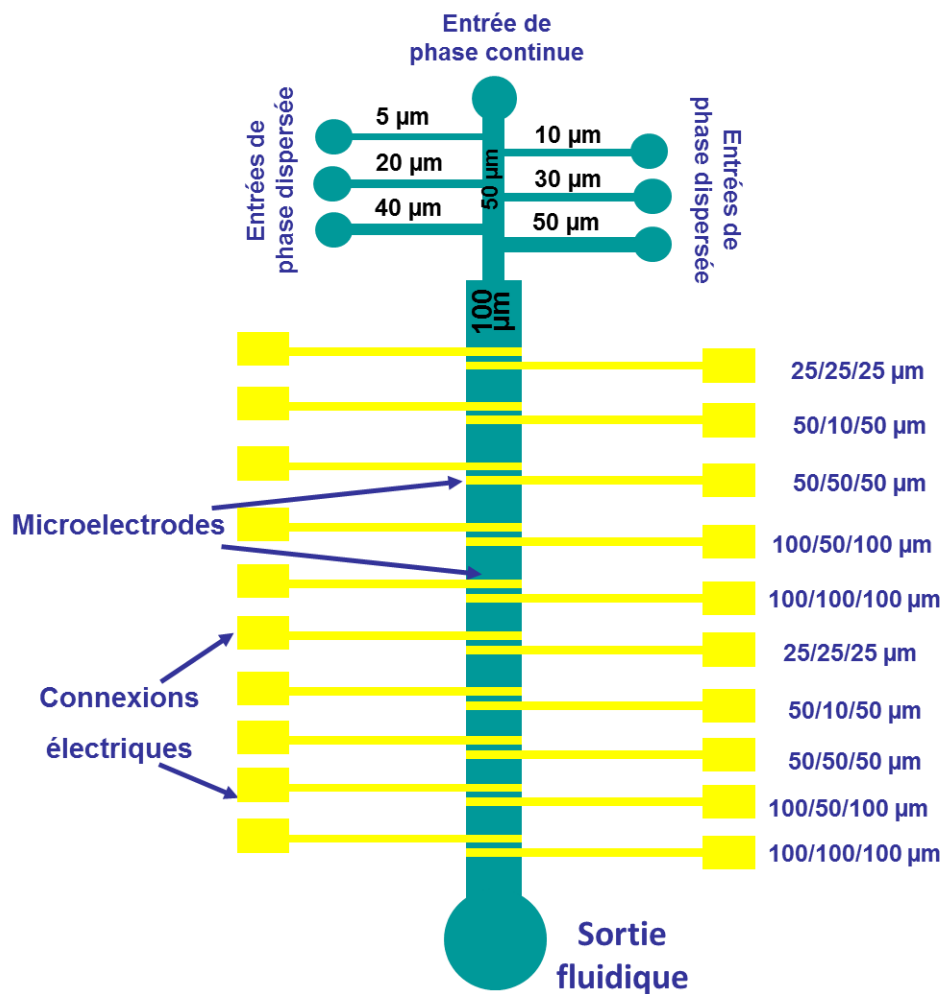


Figure II.11 : Schéma du dispositif contenant des canaux microfluidiques et des microélectrodes de tailles différentes. Les chiffres indiqués à côté des électrodes représentent respectivement la largeur de la première électrode, la distance entre les deux électrodes et la largeur de la deuxième électrode.

Cette configuration permet de générer des bulles d'air ou des gouttelettes d'huile à la jonction T entre les branches et le canal de la phase continue. Ce dernier s'élargit après les croisements pour constituer le canal principal, appelé "canal de détection", de 100 μm de large. La hauteur de tous les canaux est de 100 μm . Sur le fond du canal de détection, dix paires de microélectrodes de tailles et de distances entre elles différentes ont été fabriquées.

Ces différences entre les paires d'électrodes intégrées permettent d'étudier plusieurs gammes de taille de bulles ou gouttelettes par la technique du bruit électrochimique. Les étapes de la fabrication du canal fluide et des microélectrodes sont détaillées par la suite.

II.6.1. FABRICATION DES MICROELECTRODES

Les microélectrodes dans ce dispositif ont été réalisées par le procédé de "lift-off" constitué de trois étapes principales : i) transfert d'un dessin sur une résine déposée sur l'échantillon par photolithographie ; ii) dépôt de métaux (chrome, or) à la surface enrésinée ; iii) retrait de la résine. Les métaux déposés restent alors sur les zones de l'échantillon correspondant aux motifs définis par la résine développée.

Un substrat en verre borosilicate de 3 pouces de diamètre et de 700 μm d'épaisseur (Neyco) a été nettoyé selon la procédure décrite précédemment et chauffé à 200°C pendant 20 min afin de le déshydrater. La résine photosensible positive AZ-1518 (Electronic Materials) a été étalée après une étape d'enduction d'un promoteur d'adhésion. Ces deux étalements ont été faits avec une tournette (Delta 80 Süss Microtec) à 4 000 tours par min (tpm) pendant 1 min. Une étape de "soft bake" à 100°C pendant 1 min a été réalisée avant l'insolation. Cette dernière a été faite par DWL à 40 mW et avec une tête d'écriture de 20 mm qui donne une résolution de 5 μm . Cette résine étant positive, les zones insolées sont les zones qui seront dissoutes lors du développement. Nous insolons donc le motif des électrodes présenté sur la figure II.12.

Dans ce travail, l'insolation par DWL a été utilisée en lieu et place de la photolithographie classique (lampe UV + masque) pour plusieurs raisons : i) la salle blanche de l'INSP ne dispose pas d'un aligneur de masque permettant la réalisation de la photolithographie classique, ii) l'insolation de la résine utilisée a pu être réalisée par DWL car

elle ne nécessite pas une énergie très élevée, iii) les dimensions des électrodes (100 μm) ne nécessitent pas une résolution très élevée. Cela permet d'utiliser la grande tête d'écriture qui est plus rapide que les plus petites. De plus, la surface à insoler n'étant pas très grande, le temps d'insolation est relativement court.

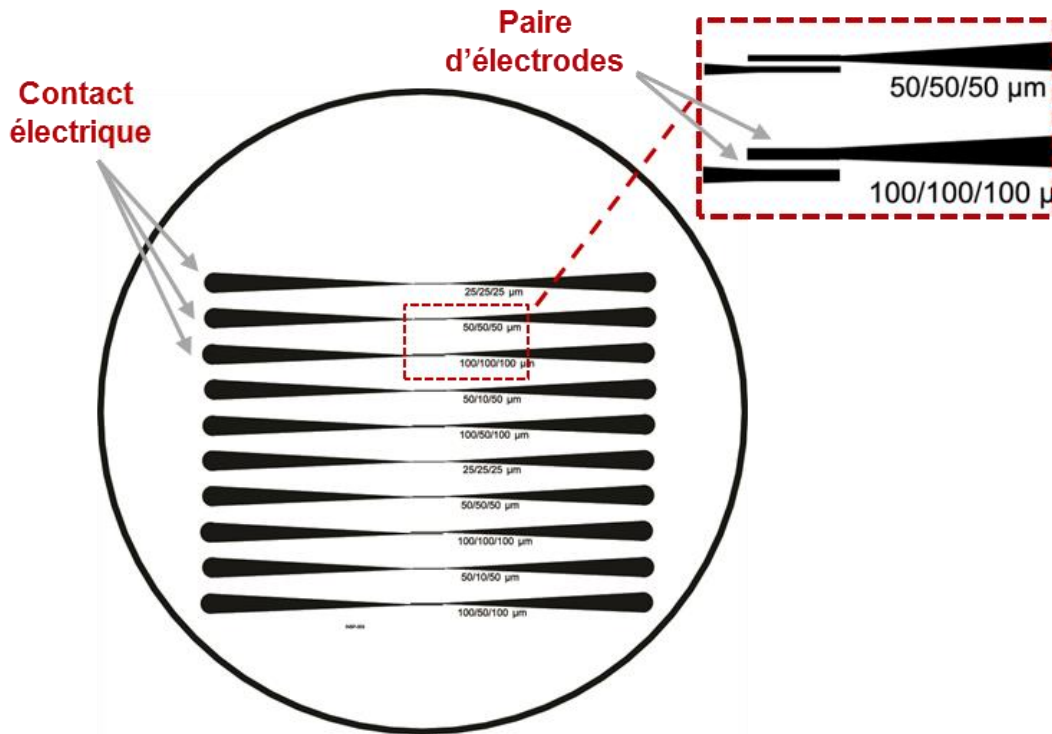


Figure II.12 : Motif à insoler (couleur noir) afin de réaliser des microélectrodes.

La résine a ensuite été développée pendant 1 min avec le solvant AZ351B dilué à l'eau distillée par un facteur 4, puis rincée directement à l'eau distillée et séchée à l'aide d'une soufflette d'azote. Une vérification au microscope a permis de vérifier le bon développement de la résine.

Le substrat en verre avec les motifs en résine est alors prêt pour la fabrication des microélectrodes. Une couche de 10 nm de chrome suivie d'une deuxième couche de 200 nm d'or ont été déposées sur toute la surface du substrat en utilisant la technique PVD (Plassys MEB 550S, bombardement électronique) ou le bâti d'évaporation (Edwards Auto 306, effet Joule). La couche de chrome a pour but d'obtenir une bonne adhésion de l'or sur le substrat en verre [II-15, II-16].

Après le dépôt, le substrat a été mis dans un bain d'acétone et sous ultrasons pour retirer la résine réticulée sur laquelle une partie des couches métalliques a été déposée. L'or déposé sur les zones qui ne contiennent pas de résine demeure sur le substrat et constitue alors les électrodes (figure II.13).

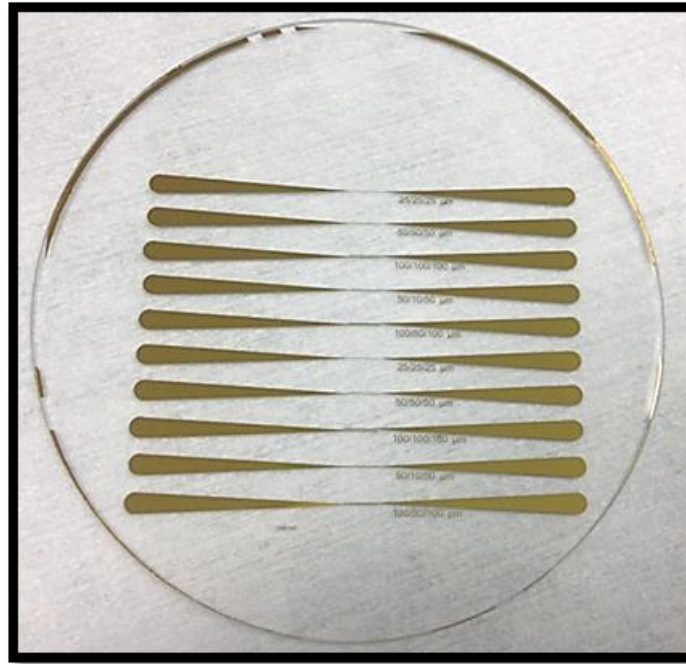


Figure II.13 : Image du substrat réalisé par "lift-off". L'or déposé par PVD qui reste sur le substrat correspond au motif qui a été insolé par DWL.

II.6.2. FABRICATION DE MOULE POUR LA LITHOGRAPHIE MOLLE

Le moule utilisé pour fabriquer les canaux fluidiques de ce dispositif a été réalisé sur un substrat en silicium avec la résine SU-8. La résine négative photosensible SU-8 2100 (Microchem) a été étalée sur un substrat de 4 pouces de diamètre et de 500 μm d'épaisseur. Ce substrat a bien évidemment été nettoyé au préalable selon la procédure décrite précédemment.

Pour obtenir une couche de SU-8 de 100 μm d'épaisseur au final, les paramètres d'étalement de la résine indiqués par le fournisseur ont été appliqués : vitesse de rotation de 500 tpm pendant 10 s puis de 3000 tpm pendant 30 s. Le premier cycle de rotation permet de distribuer la résine très visqueuse sur toute la surface du substrat, le deuxième ayant pour but d'obtenir l'épaisseur souhaitée (100 μm). Cependant, nous avons remarqué que la durée du

premier cycle n'était pas suffisante pour obtenir un étalement sur toute la surface du substrat, nous l'avons donc augmentée à 90 s.

Ensuite, un recuit "soft bake" a été réalisé sur une plaque chauffante à 65°C pendant 5 min puis 95°C pendant 20 min. Selon le fournisseur, ce recuit en deux étapes permet d'obtenir un taux d'évaporation du solvant mieux contrôlé et donc une meilleure homogénéité de surface. La résine a ensuite été exposée au rayonnement UV d'une énergie 250 mJ/cm² à travers un masque sur lequel se trouve le motif négatif des canaux microfluidiques (figure II.14).

Cette étape d'insolation a été réalisée à l'aide d'un aligneur double face (EVG620). Pour que cette résine soit structurée après l'insolation, une étape de recuit PEB à 65°C pendant 5 min puis à 95°C pendant 10 min a été nécessaire. Un développement dans le solvant (1-Methoxy-2-propyl acétate couramment appelé "SU-8 développeur") a été effectué pendant environ 15 min avant de renouveler le développeur pour un développement de 5 min et un rinçage avec l'isopropanol. Un contrôle du bon développement a été fait au microscope optique. A titre d'exemples, la figure II.15 montre des images de certaines parties de la microstructure réalisée.

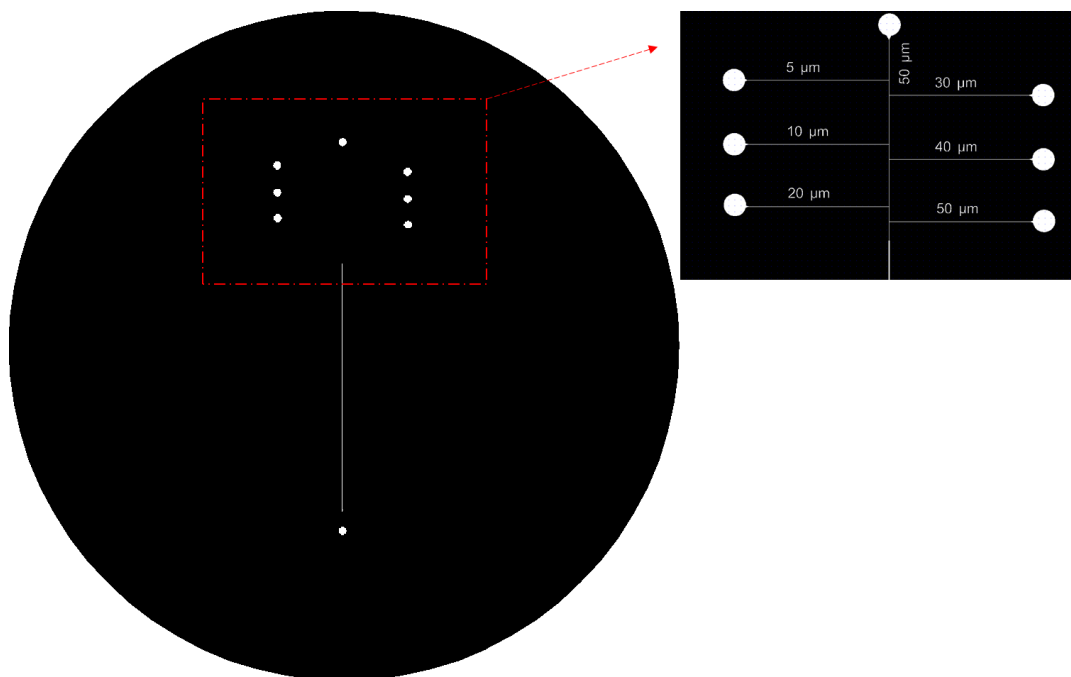


Figure II.14 : Masque optique pour la réalisation du moule des canaux microfluidiques. Les zones noires ne permettent pas le passage des rayonnements UV. La résine négative (SU-8, dans ce cas) ne sera donc pas réticulée dans ces zones et sera dissoute lors du développement.

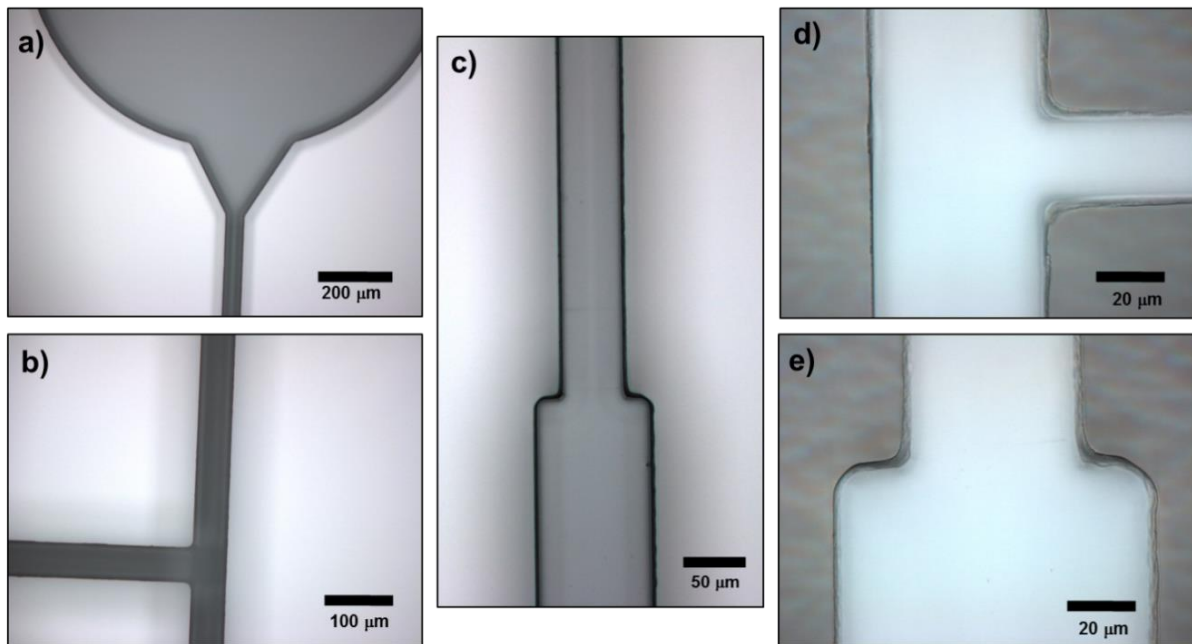


Figure II.15 : Structure de la réplique négative des canaux microfluidiques en SU-8 sur un substrat en silicium : (a) réservoir de l'entrée de la phase continue, (b) intersection de la branche de largeur 50 μm avec le canal de la phase continue, (c,e) zone de contact entre le canal de la phase continue et le canal de détection, (d) intersection du canal de la phase continue et de la branche de largeur 30 μm .

Une étape de silanisation du moule a été réalisée par les opérations suivantes : (i) installation du moule dans une boîte de *Pétri*, (ii) dépôt de quelques gouttes de TMCS (parfois DMDCS) sur la surface du moule, (iii) fermeture de la boîte pendant 5 min, (iv) ouverture de la boîte pour laisser le produit s'évaporer sous une sorbonne et (v) rinçage à l'éthanol.

L'épaisseur de la résine SU-8 après le développement définit la hauteur des canaux qui a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique (Dektak). Cet appareil mesure la variation relative de la hauteur d'une pointe (stylet) en contact avec la surface d'un échantillon tout en le déplaçant selon un axe déterminé. La figure II.16 montre le résultat d'une mesure effectuée par le Dektak sur le moule employé lors de la fabrication des canaux microfluidiques utilisés dans ce travail. Une hauteur de 99,4 μm est obtenue entre la surface du substrat de silicium et la surface de la résine SU-8, ce qui correspond à l'épaisseur souhaitée. La largeur du sommet de la courbe de profilométrie correspond à la largeur de la couche de résine déposée. Les flancs de la couche de résine ne semblent pas verticaux du fait du déplacement horizontal du

stylet mais les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que les murs du canal sont bien verticaux [II-17].

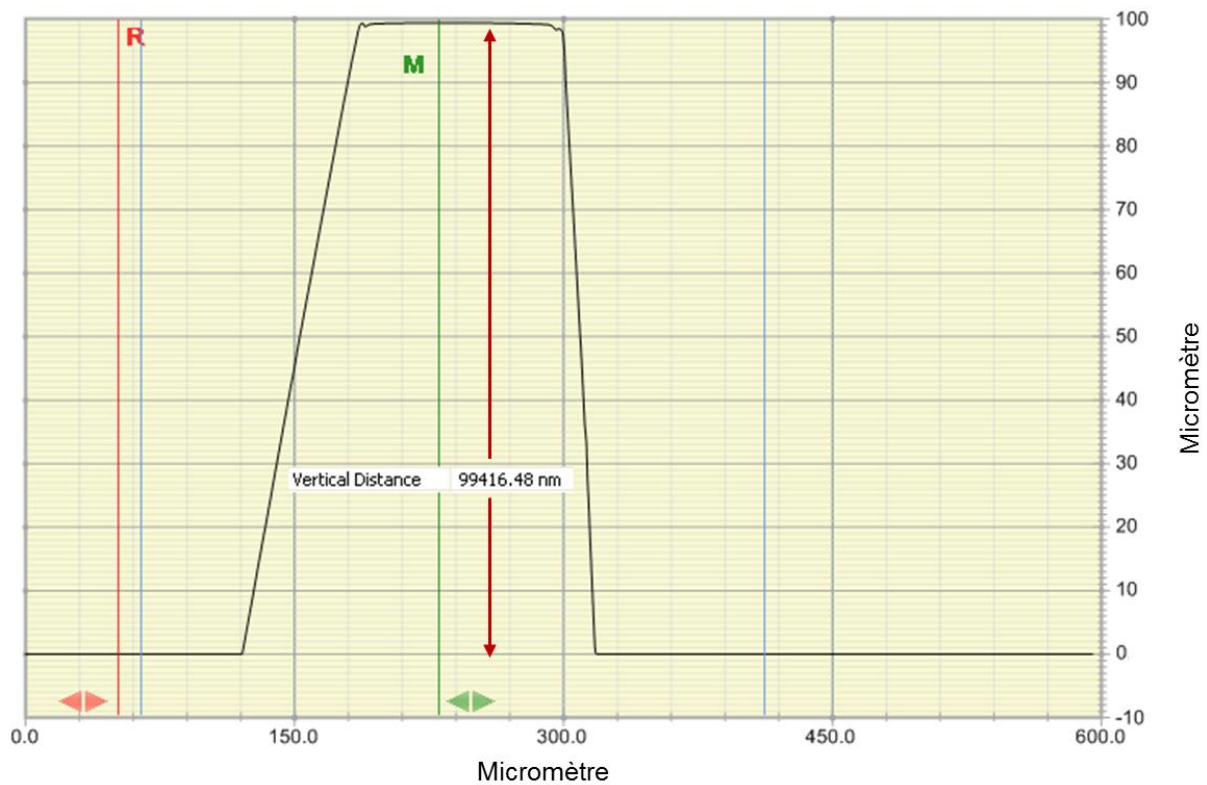


Figure II.16 : Mesure de la hauteur du moule par profilométrie mécanique (Dektak).

II.6.3. REALISATION DES CANAUX MICROFLUIDIQUES ET ASSEMBLAGE DU MICROSYSTEME

Un mélange de PDMS (Sylgard 184) avec son agent réticulant, de ratio en poids égal à 10:1, a été préparé et mis sous vide pour dégazer les bulles d'air créées lors du mélange. Le mélange a ensuite été versé sur le moule qui a été mis au four à 80°C pendant une heure.

La réplique en PDMS solide a été décollée avec précaution et découpée afin de libérer les connexions électriques reliant les microélectrodes. Les entrées microfluidiques ont également été percées à l'aide d'un stylet de 1,25 mm de diamètre.

Le collage de la réplique sur le substrat en verre contenant les microélectrodes a été réalisé en exposant les deux éléments au plasma d'oxygène (puissance de 20 W et pression de 0,4 mbar pendant 30 s) à l'aide d'un "plasma cleaner" (Harrick Plasma PDC-002) et en chauffant par la suite l'ensemble dans un four à 80°C pendant 1 heure. L'alignement de la

structure microfluidique avec les microélectrodes a été réalisé à l'œil nu sachant qu'une marge d'erreur sur la longueur des microélectrodes a été prévue au préalable (voir la figure II.12).

Des fils électriques ont été collés aux plots de contact des microélectrodes à l'aide d'une colle époxy conductrice (ITW Chemtronics) comme le montre la figure II.17. Les connexions ont été renforcées avec une deuxième colle isolante (Epoxy RS) après le séchage de la première qui dure 24 heures. Un support en Teflon permettant d'éclairer le dispositif a été fabriqué pour le filmer par dessous avec une caméra. Il permet également d'assurer la stabilité de la puce microfluidique (très légère) lors des manipulations. Des capillaires fluidiques de diamètre extérieur 1,25 mm (Elveflow) ont été introduits directement dans les entrées en mettant une goutte d'isopropanol qui réagit avec le PDMS en le gonflant. Les entrées sont alors gonflées, ce qui facilite l'introduction des capillaires de même diamètre que les entrées. Le PDMS maintient donc bien les capillaires après l'évaporation de l'isopropanol et l'étanchéité est assurée.

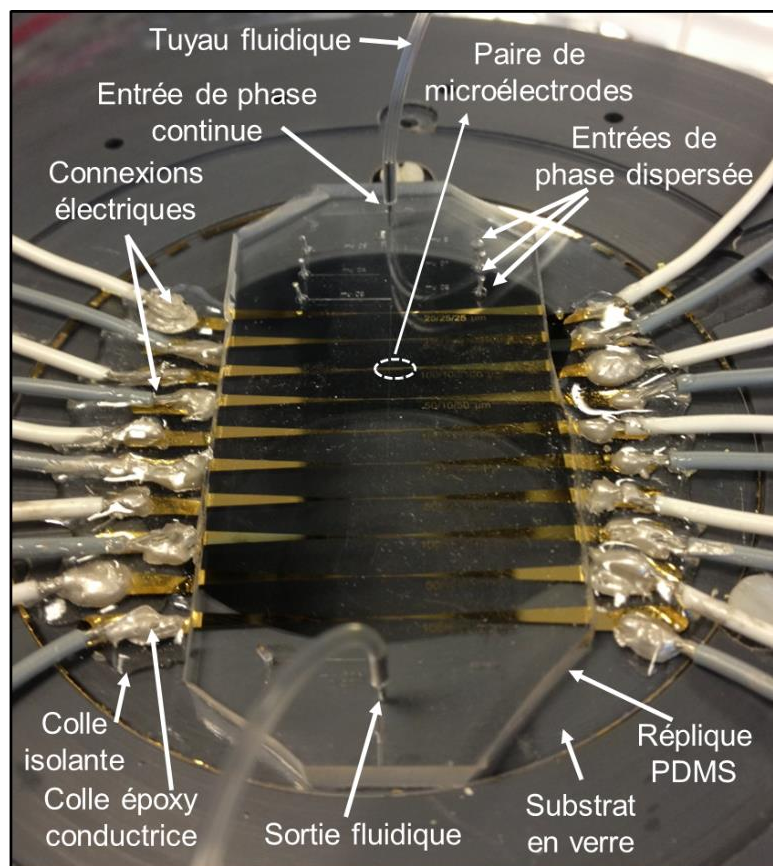


Figure II.17 : Système microfluidique en PDMS réalisé selon les procédures décrites.

II.7. FABRICATION DES DISPOSITIFS MICROFLUIDIQUES CONTENANT DES ELECTRODES EN VIS-A-VIS

La réalisation d'une autre configuration du dispositif microfluidique a également été envisagée dans ce travail dans le but de pouvoir comparer les performances de détection des particules (sensibilité, temps de réponse...) pour deux configurations d'électrodes différentes. Dans cette nouvelle configuration, les électrodes sont placées face à face et non plus côte à côte. La figure II.18 présente la structure de cette seconde configuration.

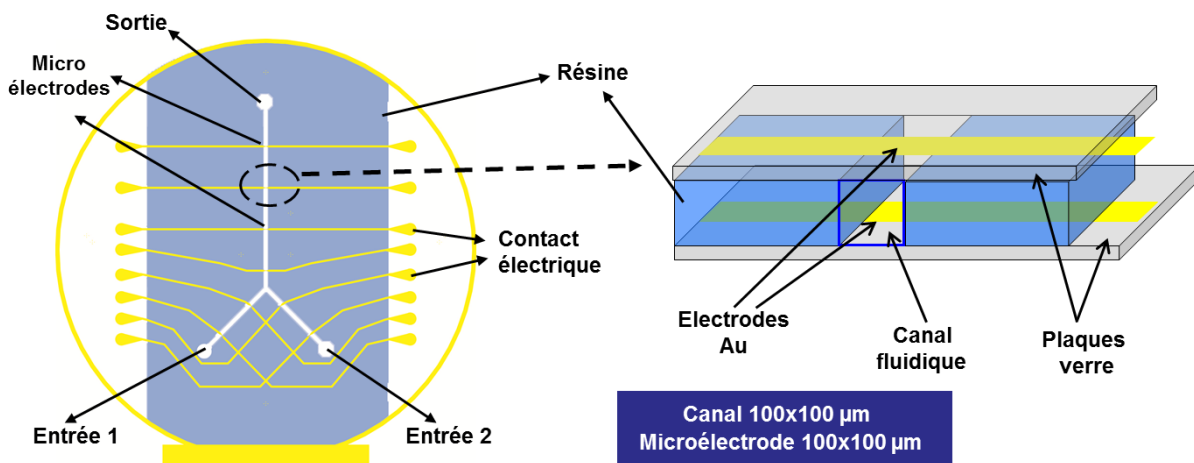


Figure II.18 : Dispositif avec microélectrodes placées en vis-à-vis.

Des paires des microélectrodes ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) sont placées le long du canal principal dont les dimensions sont les mêmes que celles du premier dispositif. La fabrication se décompose en quatre étapes principales :

- i) Réalisation des microélectrodes sur deux substrats en verre par "lift-off".
- ii) Fabrication des structures fluidiques sur l'un ou sur les deux substrats contenant les microélectrodes en prenant soin de réaliser un bon alignement entre le réseau fluidique et les microélectrodes à l'aide des repères prévus sur les masques.
- iii) Libération des connexions électriques par une découpe des substrats en verre.
- iv) Assemblage des parties fabriquées en alignant les électrodes face-à-face.

Pour réaliser l'accès aux canaux fluidiques, nous avons demandé au fournisseur de nous livrer des substrats de verre avec trois trous (5 mm de diamètre) placés aux endroits des entrées et sorties du réseau microfluidique.

Ces étapes de fabrication sont détaillées par la suite. Les difficultés rencontrées principalement lors de l'assemblage des différentes parties pour obtenir un bon alignement des électrodes face à face, ainsi que les essais menés pour résoudre ces problèmes sont également présentés.

II.7.1. REALISATION DES MICROELECTRODES

La fabrication des microélectrodes a été réalisée par "lift-off" mais avec un protocole légèrement différent. Un dépôt métallique a été réalisé sur deux substrats en verre nettoyés et déshydratés, dont l'un est préalablement troué pour les entrées et sorties fluidiques. La résine réversible AZ-5214 (Clariant) a alors été étalée sur les substrats avec une vitesse de rotation de 800 tpm pendant 10 s puis une vitesse de 4 000 tpm pendant 30 s. Il faut noter que lors de l'enduction de la résine sur le substrat troué, il a fallu boucher chaque trou par un petit bout de scotch pour que l'étalement de la résine soit homogène (voir figure II.19).

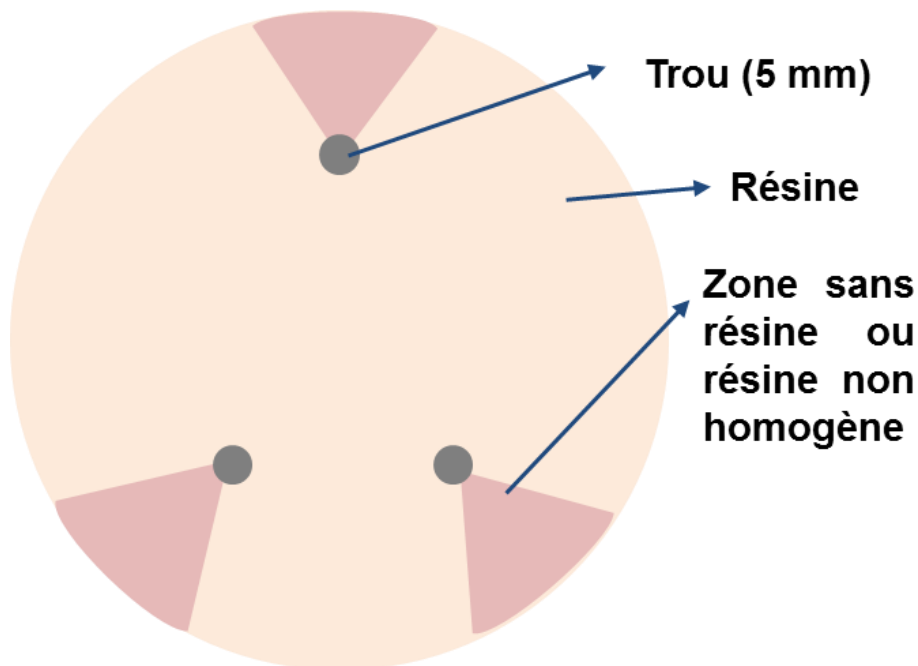


Figure II. 19 : Schéma d'un substrat troué après l'étalement de la résine sur une tournette dans le cas où les trous n'ont pas été bouchés au préalable. Les zones en violet ne sont pas couvertes de résine ou le sont avec une résine non homogène.

Après un recuit "soft bake" à 110°C pendant 1 min, les deux substrats ont été exposés au rayonnement UV d'énergie 8 mJ/cm² à travers le masque présenté dans la figure II.20. Ce masque contient, en plus du motif des électrodes, des repères d'alignement afin de faciliter l'étape d'assemblage.

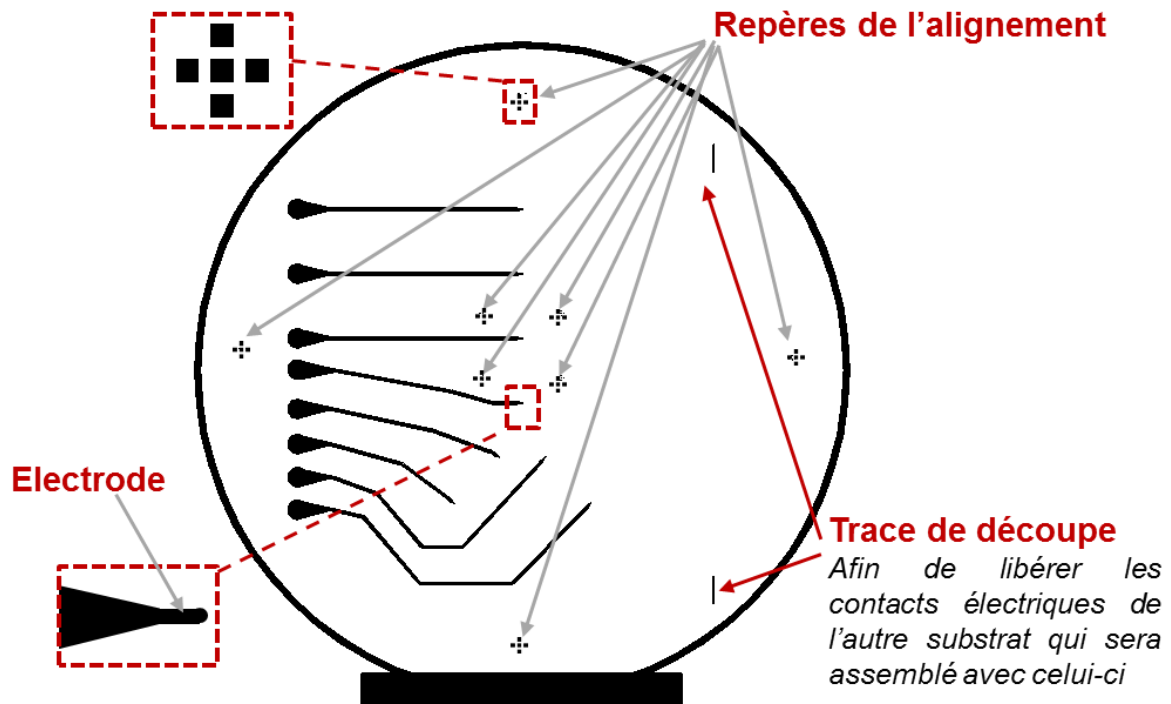


Figure II.20 : Masque optique pour réaliser les microélectrodes à intégrer dans le dispositif microfluidique.

Une étape de recuit d'inversion à 120°C pendant 2 min suivie par une exposition aux UV sans masque en utilisant le procédé "Flood" avec une énergie de 200 mJ/cm² ont été effectuées. Cette exposition sans masque permet de rendre la résine négative. Celle-ci a ensuite été développée pendant 30 s par le AZ-développeur dilué à l'eau (1:1), puis rincée à l'eau distillée et séchée à l'aide d'une soufflette à azote.

Comme dans le premier dispositif, un dépôt de chrome de 10 nm suivi d'un dépôt d'or de 200 nm ont été effectués par la technique PVD (Plassys MEB 550S) sur les deux substrats. Le procédé du "lift-off" a été complété par l'immersion des substrats dans un bain d'acétone sous ultrasons afin de retirer la résine réticulée restant à la surface. La figure II.21 montre une image au microscope optique d'une microélectrode après le "lift-off".

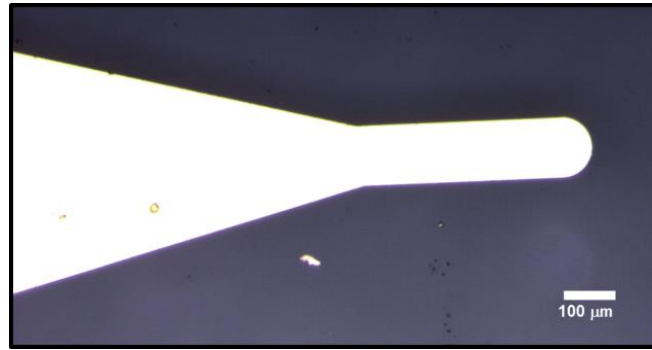


Figure II.21 : Image au microscope d'une microélectrode en or (blanc sur l'image à cause de l'intensité lumineuse élevée de l'éclairage) déposée sur un substrat en verre.

II.7.2. REALISATION DE LA STRUCTURE MICROFLUIDIQUE ET ASSEMBLAGE DU MICROSYSTEME

Nous disposons à cette étape de deux substrats en verre (dont l'un avec des trous pour les entrées et sorties fluidiques) sur lesquels les microélectrodes ont été déposées. Le canal fluide doit être fabriqué soit sur un substrat, soit sur les deux substrats avant l'assemblage avec alignement des microélectrodes pour s'assurer qu'elles soient bien l'une en face de l'autre.

La lithographie molle, qui a été utilisée lors de la fabrication du premier dispositif, permet d'obtenir un bloc du matériau contenant la microstructure. Comme le PDMS n'est pas de nature photosensible, il ne convient pas pour le second dispositif car on ne peut pas fabriquer des canaux ouverts. En conséquence, plusieurs résines photosensibles de type négatif ont été testées pour structurer les canaux microfluidiques. Un nouveau masque contenant le motif de la structure microfluidique (figure II.22) a été fabriqué. Ce masque contient le motif des canaux et également des repères afin de faciliter l'alignement ainsi que l'assemblage. La zone noire sur le masque est prévue pour libérer des connexions électriques.

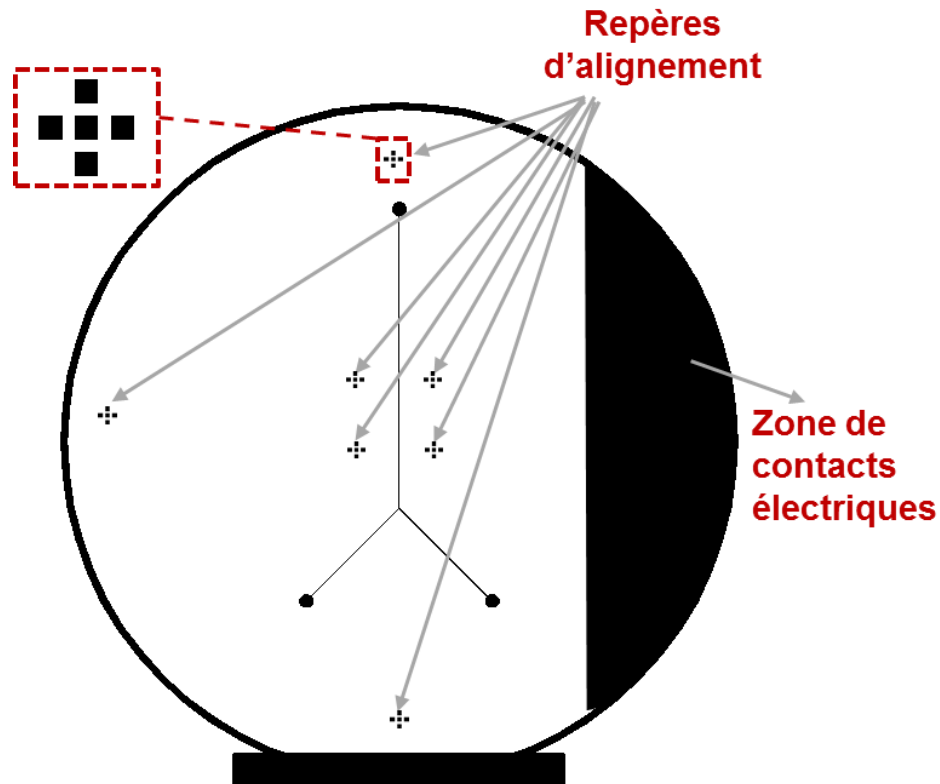


Figure II.22 : Masque optique pour réaliser les microcanaux à structurer dans le dispositif microfluidique avec la zone des contacts électriques.

II.7.2.1. UTILISATION DE LA RESINE SU-8

La résine SU-8 a déjà été utilisée pour fabriquer les moules du premier dispositif. C'est une résine photosensible négative qui devient rigide après réticulation. Elle est électriquement isolante et biocompatible et son épaisseur peut être facilement contrôlée par les paramètres d'enduction. Elle constitue donc un bon candidat pour la structuration des canaux fluidiques.

L'adhésion de la résine SU-8 sur un substrat est bonne si la réticulation de la résine est faite directement sur le substrat. Or, un collage de la SU-8 réticulée n'est pas possible sur un substrat en verre, ni sur une autre couche de SU-8 réticulée, même après un traitement plasma à oxygène. Dans la littérature, le collage SU-8 / SU-8 s'avère possible si au moins une des deux couches à coller n'est pas réticulée, la réticulation étant l'étape qui amorce le collage [II-18].

Nous avons essayé de reproduire ce protocole mais lors de l'assemblage du dispositif microfluidique, plusieurs problèmes ont été rencontrés. Ils sont abordés dans la suite de ce sous chapitre en même temps que sont présentés les tests d'assemblage. Certains tests, parmi ceux décrits ci-dessous, ont été réalisés avec des substrats en verre sans électrodes afin de ne pas gaspiller d'or et de réduire la durée du test en omettant les étapes de fabrication et d'alignement des électrodes.

i) DEVELOPPEMENT DE LA RESINE SU-8 DANS LA MICROSTRUCTURE

Ce premier test consiste à essayer de coller les deux substrats en verre dont le premier contient une structure du canal en SU-8 réticulé et le deuxième une couche de SU8 non réticulée (figure II.23). Pour former le canal fluide complet, il faut donc arriver à développer la couche SU-8 non réticulée en injectant le développeur dans la structure.

Etant donné que la résine SU-8 nécessite un recuit après l'insolation (PEB) et que le transfert de l'ensemble des substrats alignés sur une plaque chauffante présente un risque de glissement, un équipement particulier de collage ("bonder") a été utilisé. Il s'agit d'une machine permettant d'appliquer une pression mécanique sur l'échantillon à une température variable tout en contrôlant l'atmosphère dans l'enceinte. Ce "bonder" (EVG501) possède un porte-échantillon qui est compatible avec l'aligneur et qui permet de tenir les deux substrats immobiles après l'alignement.

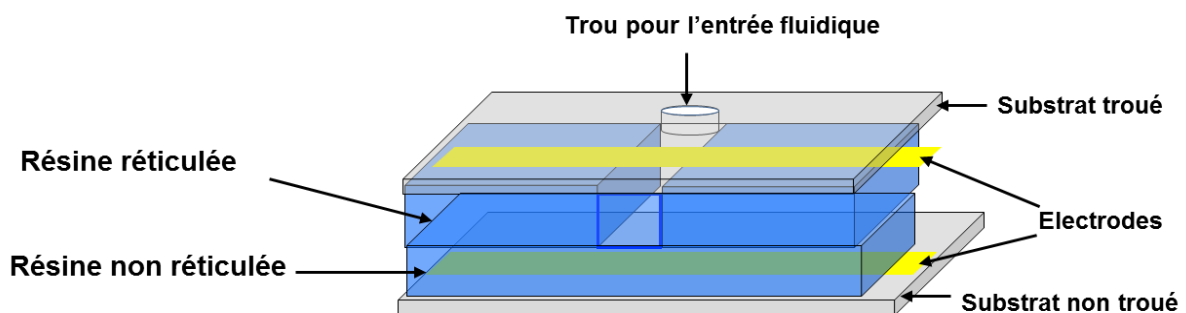


Figure II.23 : Schéma décrivant le collage du substrat troué sur une couche de résine non réticulée.

Après avoir structuré une couche de résine SU-8 de 50 μm d'épaisseur sur le substrat troué portant les microélectrodes (figure II.24) selon le protocole décrit dans le paragraphe II.6.2, une couche de résine SU-8 d'épaisseur 50 μm a été déposée sur le deuxième substrat

qui contient également des microélectrodes. Le recuit "soft bake" a été fait mais sans exposer cette couche au rayonnement UV, cette couche reste donc non-réticulée. Les deux substrats ont été mis en contact après alignement des électrodes avec l'aligneur double face. Ensuite, pour insoler la couche de SU8 non réticulée, le masque contenant le motif du canal fluïdique a été aligné parfaitement avec la structure des canaux. Cette étape d'alignement est importante pour former correctement le canal et aligner les électrodes. L'insolation a été faite avec une énergie plus forte (350 mJ/cm^2 au lieu de 250 mJ/cm^2) pour tenir compte de la présence d'un substrat de verre d'épaisseur $700 \mu\text{m}$ au-dessus de la couche à insoler.

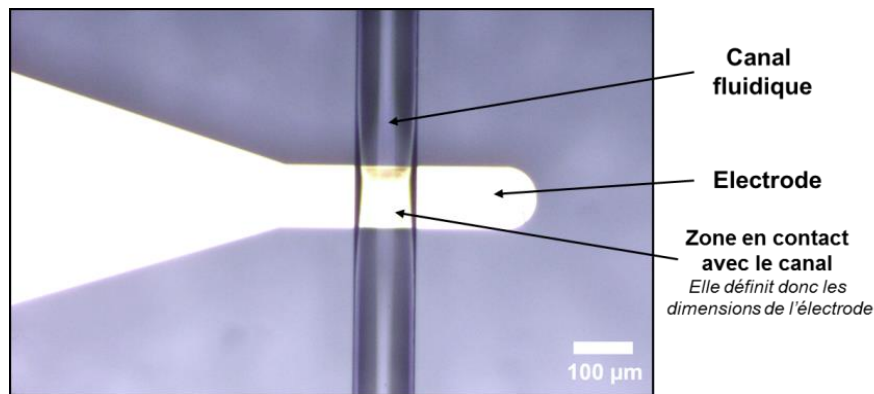


Figure II.24 : Image sous microscope optique d'un canal en SU-8 structuré sur un substrat en verre contenant des microélectrodes. On remarque que le canal et l'électrode sont bien alignés.

Une fois l'insolation faite, l'ensemble a été mis dans le "bonder" et les paramètres suivants ont été appliqués : force $P = 200 \text{ N}$, $p \approx 10^{-4} \text{ Torr}$, $T = 65^\circ\text{C}$ pendant 5 min puis 95°C pendant 15 min. La température appliquée correspond à celle de l'étape de PEB qui est nécessaire pour la réticulation de la résine SU-8. Ensuite, pour enlever la résine non réticulée présente dans la partie basse du canal, le développeur de la résine SU-8 a été injecté dans le canal fluïdique pendant 3 heures à l'aide d'un pousse-seringue, une fois les substrats refroidis. Les essais ont montré que la couche de SU-8 ne se développait pas complètement même si le développeur de SU-8 circulait dans le canal pour être renouvelé. Nous pensons que la quantité de développeur en contact avec les zones à éliminer est trop faible pour que la solubilisation de la résine soit totale.

ii) TRANSFERT D'UNE COUCHE D'ADHESION EN SU-8 PAR ESTAMPILLONNAGE, ROULETTE EN TEFLON OU TAMPON EN PDMS

Le deuxième essai de collage a consisté à utiliser une couche d'adhésion en SU-8 liquide déposée soit sur le canal en SU-8 réticulé soit sur le verre. Cette couche de SU-8 liquide ne peut être obtenue sur une structure SU-8 réticulée par centrifugation car le canal serait alors rempli et donc bouché. La procédure d'estampillage ("stamping"), dont le principe est indiqué dans la figure II.25, a donc été testée. Elle consiste à étaler d'abord la résine par centrifugation sur un substrat appelé "dummy" dont l'affinité avec la résine est faible (figure II.25.a). Ensuite, le "dummy" est mis en contact avec un premier substrat (substrat 1) en appliquant une légère pression afin de transférer la couche de résine sur la surface de la microstructure du substrat (figure II.25.b). La séparation des substrats permet de transférer la couche de résine sous réserve que l'affinité de la résine soit plus élevée avec la surface du substrat 1 qu'avec le "dummy" (figure II.25.c). Une fois la couche de résine transférée sur le substrat 1, les deux substrats peuvent être collés en prenant soin d'aligner les microélectrodes et les canaux (figure II.25.d).

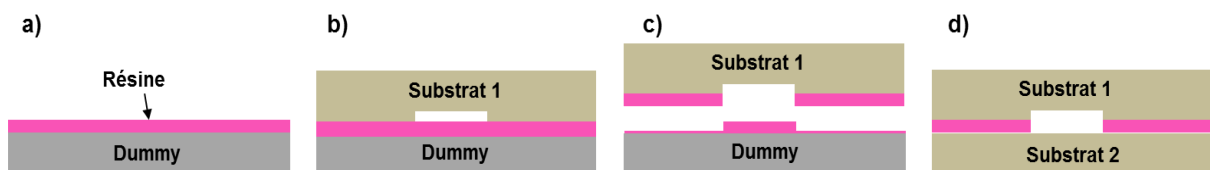


Figure II.25 : Etapes principales du transfert d'une couche de résine par estampillage [II-19].

Cette procédure a été testée pour coller soit les deux structures en SU-8 réticulées (figure II.26.a), soit la structure en SU-8 réticulée et un substrat en verre (figure II.26.b). La résine servant de colle était la résine SU-8 3005 non réticulée. Il a été prévu d'effectuer l'étape d'insolation après le transfert de cette couche et l'assemblage des substrats, ce qui permet d'assurer le collage par la réticulation de cette couche sur les deux substrats.

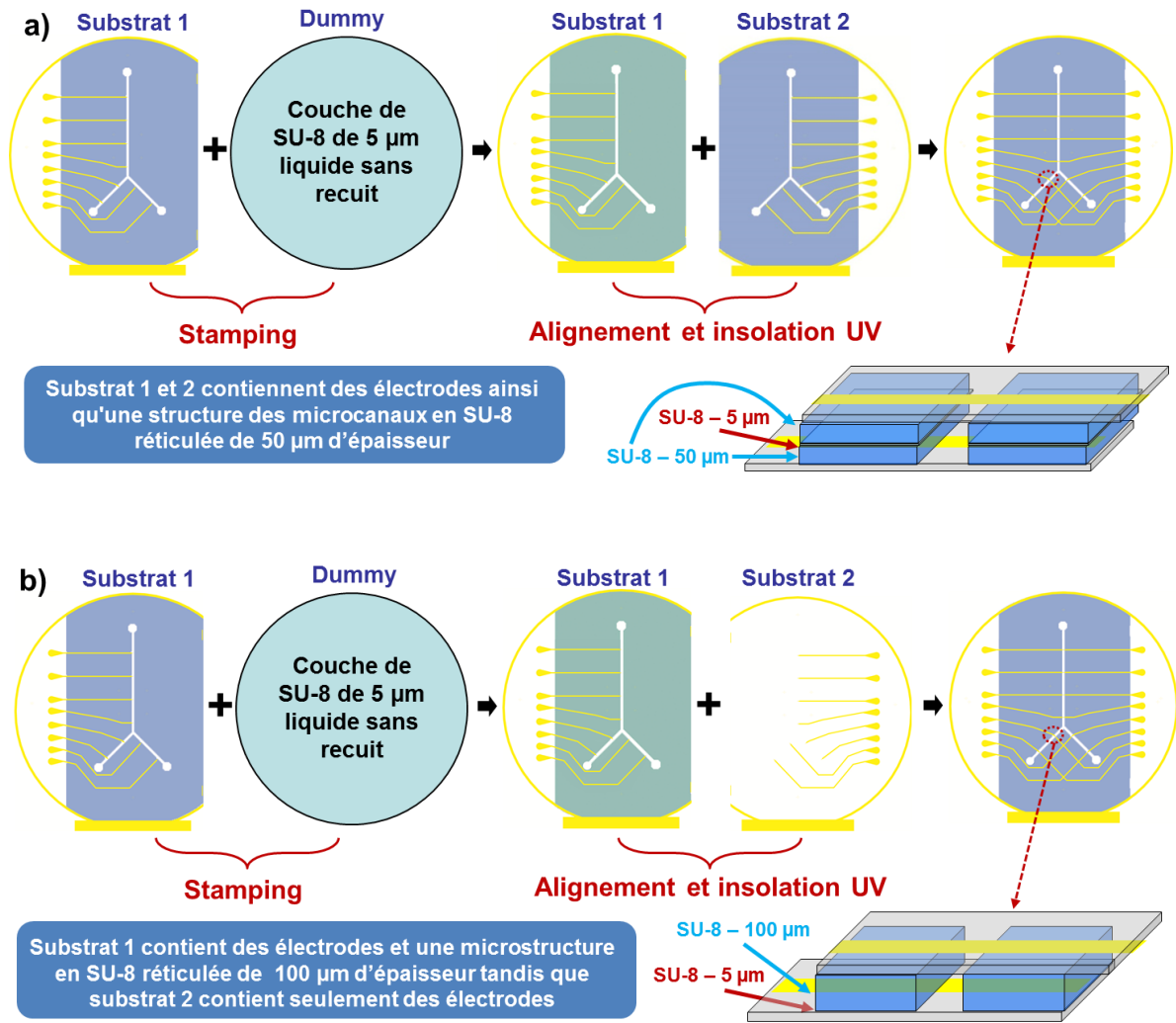


Figure II.26 : Procédures utilisées pour assembler par estampillonnage deux substrats contenant des microélectrodes et des microcanaux.

Un substrat en verre a été tout d'abord utilisé comme "dummy" pour transférer la couche de SU-8 liquide sur les microstructures. Une couche de 5 μm d'épaisseur de SU-8 a été étalée sur le "dummy" en verre par centrifugation (protocole décrit au § II.F.2). Lors de l'estampillage avec ce "dummy" en verre, il s'est avéré que seule une partie de la résine SU-8 liquide avait été transférée sur les microstructures.

Un substrat en silicium a ensuite été testé comme "dummy". Par nature, le silicium a une bonne affinité avec la SU-8 réticulée ou non, ce qui rend très difficile le détachement de la SU-8 de la surface du silicium. Selon Yu *et al.* [II-19], un traitement du silicium avec de l'acide nitrique (HNO_3) peut le rendre hydrophile et donc faciliter le détachement de la couche de SU-8 liquide. Le transfert doit se faire à 150°C pour augmenter la viscosité de la couche de SU-8. Malheureusement, cette procédure n'a pas donné des résultats satisfaisants car encore

une fois le détachement de la couche de SU-8 sur le "dummy" n'était pas complet, ce qui conduit à des fuites lors des tests fluidiques du système assemblé.

Nous pensions que l'échec des tests précédents découlait principalement de la rugosité de la surface des microstructures en SU-8 qui conduit à la présence de zones mal collées. De plus, ce collage est délicat du fait de la grande surface à coller. Comme Yu *et al.* [II-19], nous avons utilisé une roulette (figure II.27) en Téflon pour transférer la couche de SU-8 du "dummy" vers un autre substrat. Lors des essais, le détachement de la couche de SU-8 sur le "dummy" s'est bien passé mais il était difficile de la transférer à nouveau à la surface de notre microstructure en SU-8 réticulée sur le substrat 1.



Figure II.27 : Roulette en Téflon pour transférer une couche de SU-8 sur un autre substrat [II-19].

Un test avec un tampon ("stamp") en PDMS a également été effectué pour transférer la couche de SU-8 du "dummy" au substrat 1. En effet, Meitl *et al.* [II-20] et Bower *et al.* [II-21] ont montré qu'il était possible d'utiliser un tampon en PDMS, du fait des propriétés viscoélastiques de cette résine, pour transférer des couches et des motifs entre substrats en silicium. Pour transférer une couche donnée du "dummy" en silicium au tampon, un détachement rapide doit être réalisé sur le "dummy" alors que pour le redépôt sur le substrat cible, la couche doit être décollée lentement sur le tampon.

Lors de nos essais, le décollement rapide de la couche sur le tampon a permis de la transférer du "dummy" au tampon tandis que le décollement lent sur le tampon n'a pas fonctionné sur la microstructure en SU-8 réticulée.

En conclusion, les tests de la roulette en Téflon et du tampon en PDMS montrent que la résine SU-8 non-réticulée a une affinité faible pour son homologue réticulé, ce qui rend le transfert difficile.

iii) COLLAGE PAR COTON-TIGE

Dans cet essai, la résine SU-8 3005 non-réticulée a aussi été utilisée comme colle. Le collage a été réalisé en appliquant à l'aide d'un coton-tige de type salle blanche (ne contenant pas de particules comme un coton-tige classique) quelques gouttes de cette résine sur la surface d'un des substrats à assembler. Les deux substrats ont ensuite été mis en contact en alignant les électrodes, puis une insolation de 350 mJ/cm^2 et un recuit PEB à 65°C pendant 5 min et à 95°C pendant 10 min ont été réalisés. Le collage semble satisfaisant mais il présente deux défauts majeurs. D'une part, l'épaisseur de la colle est difficilement contrôlable, ce qui induit des différences de hauteur des canaux, et d'autre part, les zones autour des canaux fluidiques ne sont pas collées (figure II.28) car il est très difficile d'y mettre de la colle sans risquer de boucher les canaux.

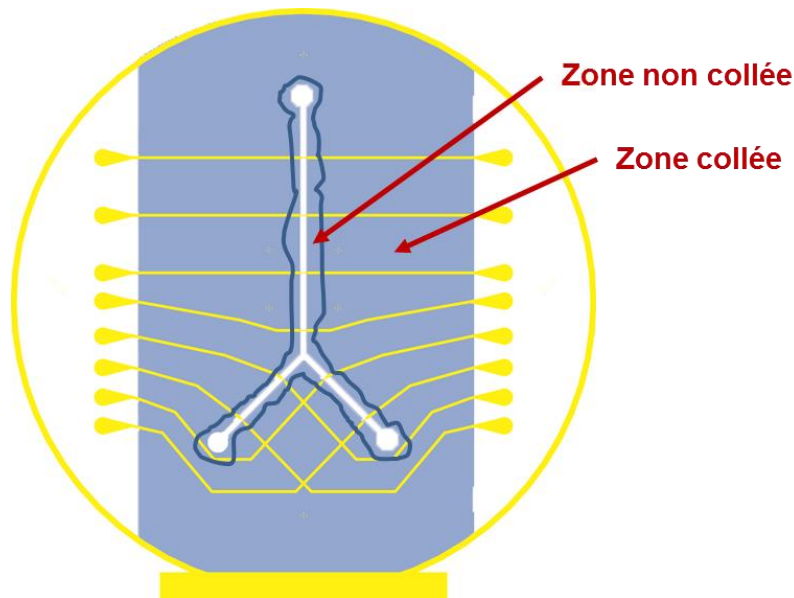


Figure II.28 : Schéma montrant le résultat du collage de deux substrats contenant des microstructures en SU-8 réticulée et en SU-8 non-réticulée réalisé à l'aide d'un coton-tige

iv) COLLAGE PAR UN FILM SEC

Une autre possibilité consiste à utiliser un film mince sec ("dry film") de résine photosensible pour assembler les deux microstructures en SU-8 réticulée. Une description de ces films ainsi que la procédure pour les manipuler sont présentées dans le paragraphe suivant. Un film sec (MX 5015) de $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur a été déposé sur un substrat structuré en SU-8 puis refermé par le deuxième substrat en alignant les microélectrodes (figure II.29).

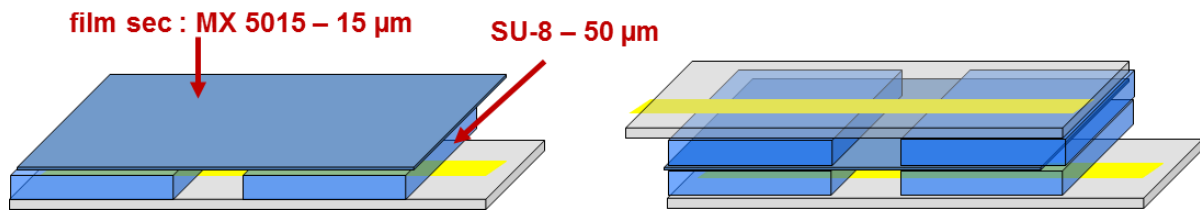


Figure II.29 : Collage de deux substrats structurés en SU-8 par un film sec photosensible.

Pour enlever la partie du film sec qui se trouve dans le canal, une insolation de l'ensemble a été effectuée en utilisant le même masque du canal fluide dans le but de ne pas réticuler la partie du film sec se trouvant dans le canal. Un recuit PEB à 95°C pendant 10 min a ensuite été réalisé, puis le développeur du film sec (D4000 IC) a été injecté dans les microcanaux à l'aide d'un pousse-seringue. Malheureusement, une fuite fluide a été observée par la suite, ce qui montre que le collage n'a pas été parfait. La raison de cet échec du collage est probablement similaire à celle décrite dans le paragraphe II.7.2.1.ii, à savoir qu'elle provient de la rugosité élevée de la surface des microstructures en SU-8.

II.7.2.2. UTILISATION DU FILM SEC « PERMX 3050 »

Le terme "film sec" dans le domaine des résines désigne une résine photosensible sèche préparée en une seule couche d'épaisseur bien contrôlée. Au cours des années 1970, le groupe industriel DuPont a introduit sur le marché des films secs photosensibles négatifs de différentes épaisseurs. Ces films secs sont plus avantageux que leurs analogues liquides pour plusieurs raisons : (i) leur épaisseur est uniforme sur toute leur surface, ce qui permet d'éviter les effets de bord rencontrés lors de l'enduction par rotation ; (ii) il est possible de les déposer sur une surface microstructurée sans boucher les cavités, ce qui permet de fabriquer des dispositifs microfluidiques possédant des multicouches structurées [II-22,II-23]. L'inconvénient principal de ces films secs découle de leur faible résolution qui ne permet pas de distinguer des motifs plus petits que 30 µm au contraire des résines liquides.

Le film sec (PerMX 3050) d'épaisseur 50 µm et de propriétés proches de la résine SU-8, a été utilisé dans ces travaux à la place de la résine SU-8 pour structurer les microcanaux du dispositif avec les électrodes en vis-à-vis. Ce choix a été motivé par l'épaisseur uniforme des films et une rugosité moins marquée. L'utilisation de ce film sec et les essais entrepris pour fabriquer le dispositif sont décrits dans les paragraphes suivants.

i) STRUCTURATION DES FILMS SECS

Les films secs sont généralement protégés par deux feuilles dont l'une est en polyester et l'autre en polyéthylène (figure II.30.a). Lors du dépôt sur un substrat (structuré ou non), la découpe du film sec sur une longueur proche de celle du substrat doit être réalisée avec précaution pour ne pas plier le film. La feuille en polyéthylène doit être enlevée avant de mettre le film en contact avec le substrat. Un laminage est effectué ensuite pour faire adhérer la résine au substrat en éliminant toutes les bulles d'air qui pourraient se trouver à leur interface. Il est réalisé à l'aide d'une lamineuse (figure II.30.b) qui contient des rouleaux chauffants pour appliquer une pression sur l'objet à coller à une température bien déterminée.

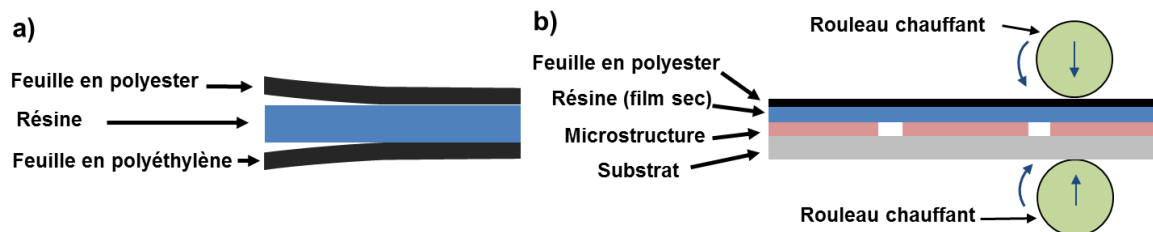


Figure II.30 : Schéma d'un film sec (a) et du laminage (b).

Dans ce travail, le laminage du film sec sur un substrat de verre a été réalisé à l'aide d'une lamineuse de marque GMP EXCELAM II-355Q. Les paramètres du laminage sont restés les mêmes pour tous les tests présentés dans ce sous-chapitre : $T = 65^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ mm}$ (la pression appliquée est indiquée en mm d'épaisseur de l'échantillon à laminer) et vitesse des rouleaux de 18 cm/min.

Un refroidissement de quelques minutes a été nécessaire avant de découper avec une lame le film sec autour du substrat. La feuille en polyester a été ensuite retirée pour effectuer le recuit "soft bake" préconisé pour les films secs (PLB, "Post Lamination Bake"). L'insolation a été réalisée en utilisant le masque des canaux présenté dans la figure II.22. Un recuit PEB est nécessaire avant le développement avec du Propylène Glycol Monométhyle Ether Acétate (PGMEA) qui dure 5 min.

Il faut noter qu'avant de laminer le film sec sur un substrat en verre, une étape de nettoyage avec la solution piranha pendant 30 min est indispensable pour assurer une bonne adhésion du film sec. La figure II.31 montre, à titre d'exemple, une adhésion médiocre du

film PerMX sur un substrat en verre dont la surface a été nettoyée avec la solution de piranha pendant seulement 3 minutes.

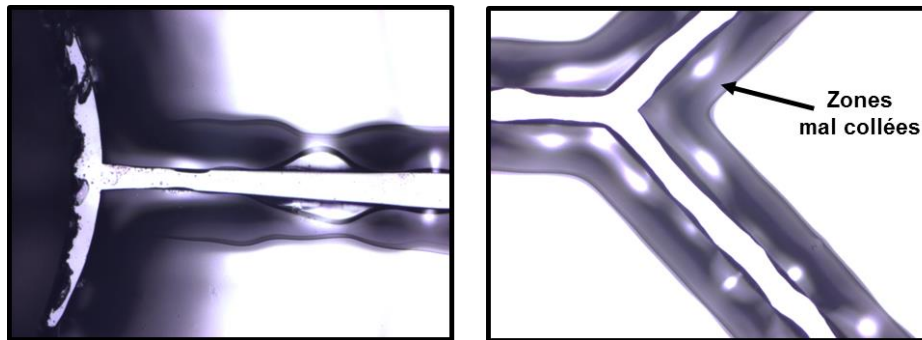


Figure II. 31 : Images d'un film sec PerMX 3050 structuré et mal collé sur un substrat en verre.

L'énergie utilisée lors de l'insolation joue également un rôle important. L'insolation a été réalisée avec une énergie de 600 mJ/cm^2 , très supérieure à celle recommandée par le fournisseur ($125\text{-}225 \text{ mJ/cm}^2$), pour deux raisons : d'abord, le test réalisé à 200 mJ/cm^2 a abouti à un détachement du film après le développement ; ensuite, la littérature montre que différents travaux ont été réalisés en exposant le film PerMX 3050 sur un substrat en silicium à une énergie dans la gamme ($400 - 500 \text{ mJ/cm}^2$) [II-24–II-27]. Du fait de la réflexion lumineuse des substrats en verre, il est préférable de les insoler avec une énergie 1,5 fois plus grande que celle pour les substrats en silicium.

Les paramètres du recuit PLB et PEB ont été également adaptés par rapport à ceux préconisés par le fournisseur, de façon à diminuer les contraintes thermiques [II-25,II-27,II-28]. Les paramètres suivants ont été choisis : 80°C pendant 15 min au lieu de $95\text{-}110^\circ\text{C}$ pendant 2 à 10 min préconisé pour le recuit PLB et 60°C pendant 10 min au lieu de 95°C pendant 2-4 min pour le recuit PEB [II-25,II-27].

Un temps de repos entre le recuit PEB et le développement doit absolument être respecté sinon le film se froisse, comme le montre la figure II.32. Le temps optimal de repos n'était pas initialement déterminé mais des essais ont montré qu'une trentaine de minutes étaient suffisantes pour éviter ce problème.

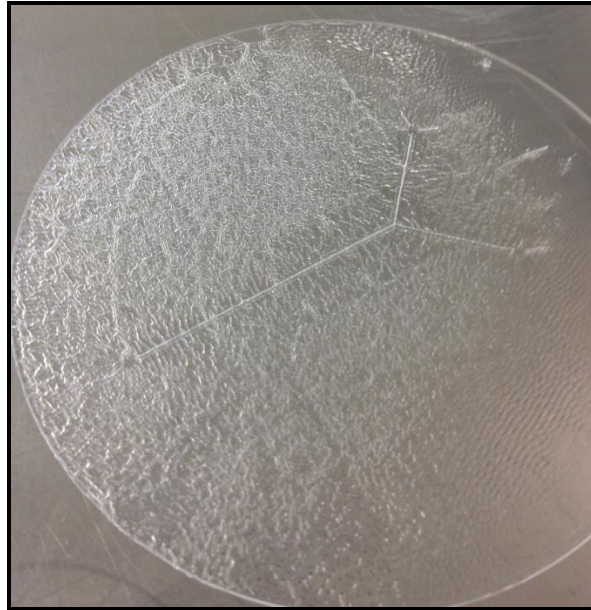


Figure II.32 : Film sec PerMX 3050 froissé après le développement.

Les figures II.33 et II.34 montrent des microcanaux structurés avec le film PerMX sur un substrat en verre, qui ont été obtenus en prenant toutes les précautions décrites plus haut.

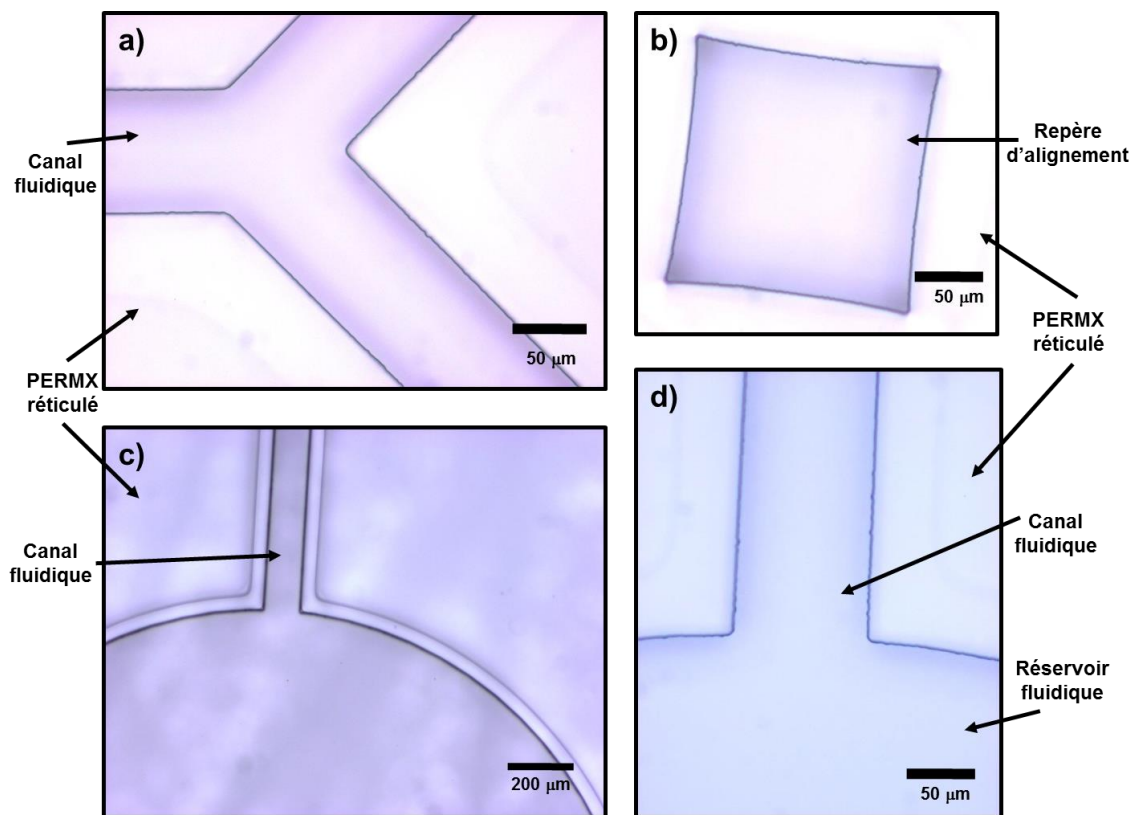


Figure II.33 : Images d'un film sec PerMX 3050 structuré sur un substrat en verre : (a) intersection en forme Y entre deux canaux microfluidiques, (b) repère d'alignement et (c, d) réservoirs fluidiques.

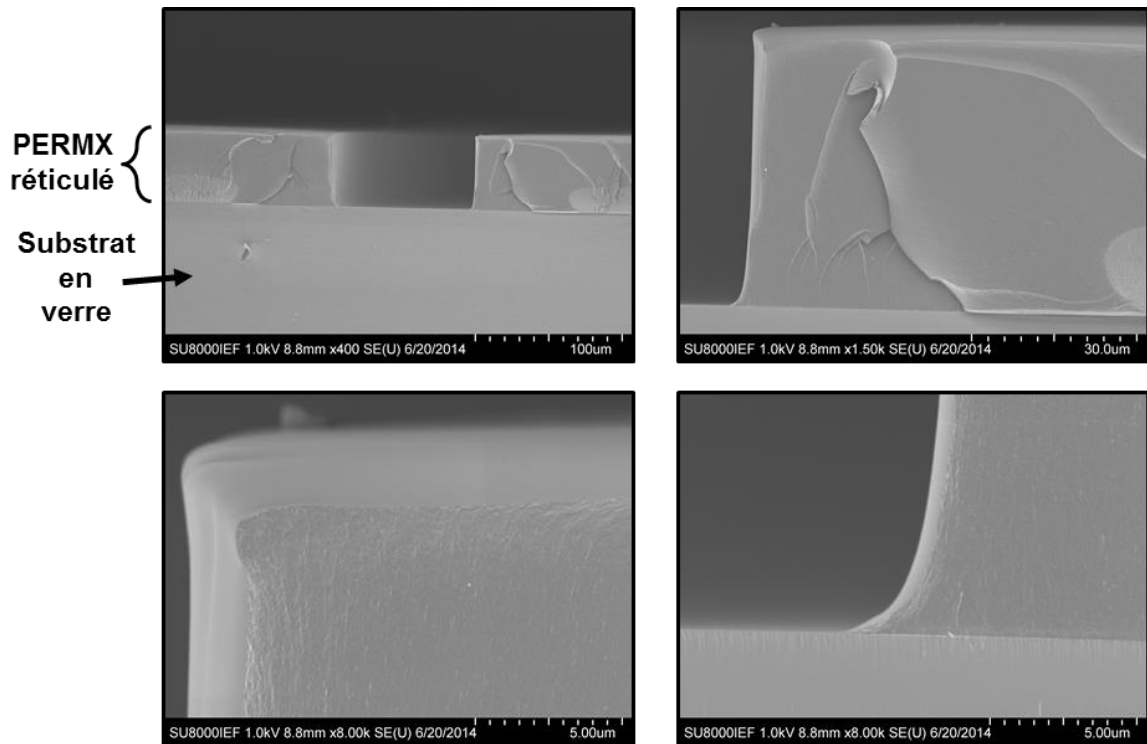


Figure II.34 : Images MEB d'un film sec PerMX 3050 structuré sur un substrat en verre

ii) ASSEMBLAGE DU DISPOSITIF EN PERMX 3050

Pour pouvoir réaliser le collage entre deux structures en PerMX ou bien entre une structure en PerMX et un substrat en verre, il faut appliquer une pression à une température donnée. Il est préférable d'utiliser le "bonder" EVG 501 avec son porte-échantillon, qui maintient parfaitement les 2 structures après l'alignement, pour éviter tout glissement des structures qui pourrait avoir lieu lors du transport des substrats alignés, comme par exemple sur la figure II.35.

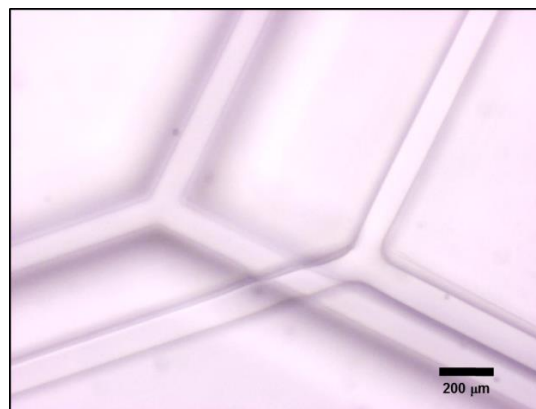


Figure II.35 : Glissement survenu lors du collage de deux substrats contenant des structures en PerMX.

Le premier collage de deux structures en PerMX réalisé avec une force $P = 500$ N à 150°C sous une atmosphère de l'ordre de 10^{-3} mbar a conduit à l'apparition de zones mal collées semblables à celles obtenues avec la résine SU-8 (figure II.36).

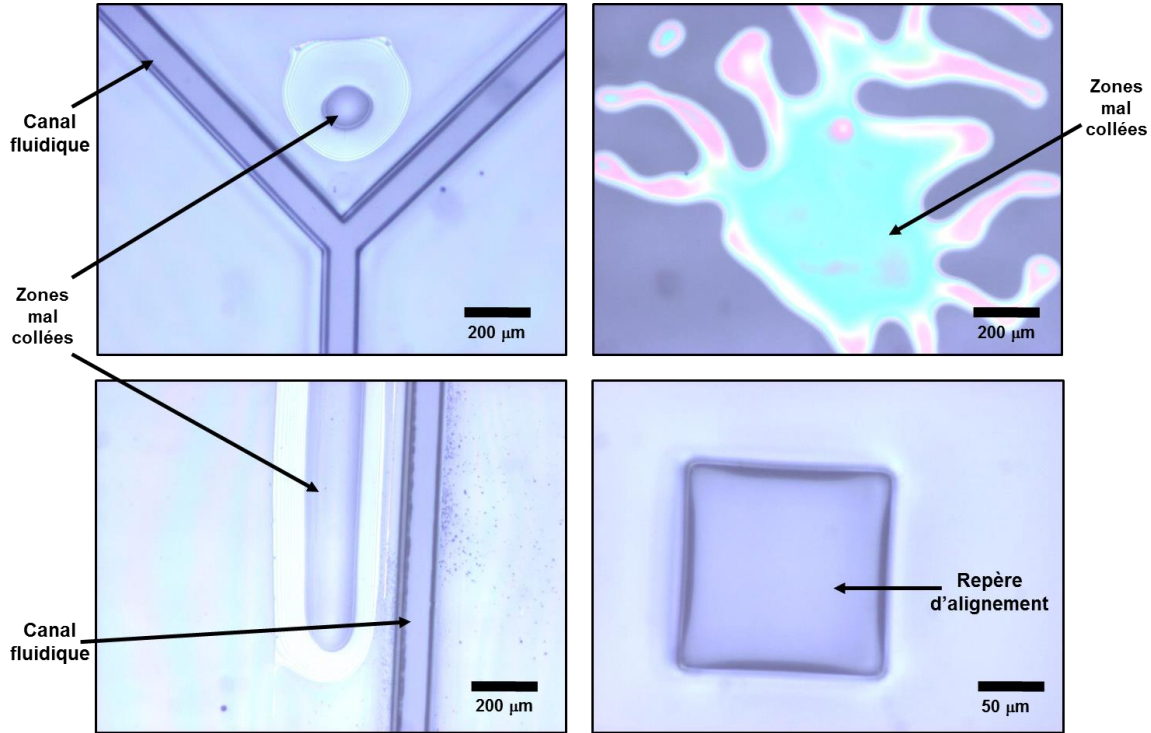


Figure II.36 : Collage de deux substrats contenant des structures en PerMX avec des zones mal collées.

Le collage réalisé ensuite entre un substrat en verre et une structure en PerMX à 250°C et une pression de 1500 N n'a présenté aucun défaut visible au microscope optique. Cependant, lors de la circulation des fluides dans ce dispositif, nous avons remarqué que le fluide pouvait s'introduire entre le substrat et le film de PerMX. Ce défaut ne peut être ignoré car il peut provoquer des fuites de courant lors des mesures de bruit électrochimique. Nous avons par la suite fixé la force à 1500 N et augmenté la température de 250°C à 360°C mais ceci n'a pas amélioré la qualité du collage. Il faut noter que lorsque la température dépasse 300°C , la couleur du film de PerMX structuré devient plus foncée (couleur marron à 360°C).

Un vide élevé de l'ordre de 10^{-4} Torr a été aussi testé dans le but d'aspirer l'air se trouvant entre les surfaces à coller et éviter les zones mal collées. Ce test n'a pas non plus permis d'améliorer la qualité du collage. Pour les essais futurs, nous proposons d'augmenter la pression en fixant la température à une valeur entre 250 et 300°C pour ne pas abîmer le film

ou bien de diminuer la surface en contact en insérant des grilles comme le montre la figure II.37.

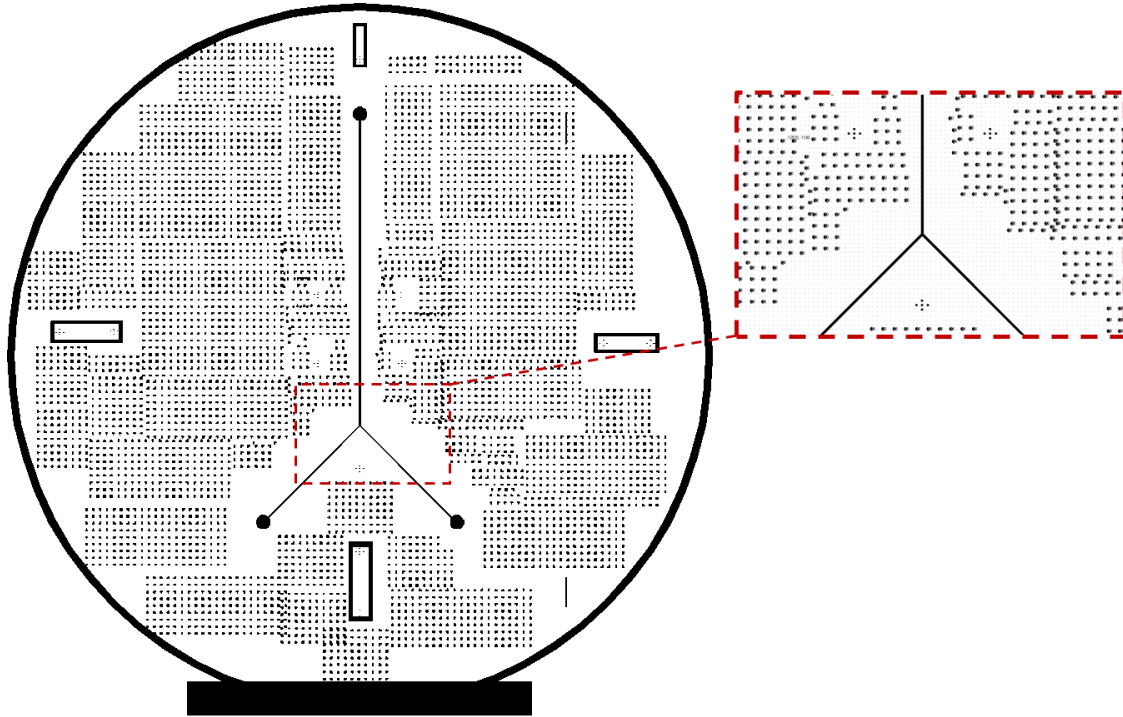


Figure II.37 : Nouveau masque de la structure microfluidique prévu pour améliorer la qualité du collage du film de PerMX. Il contient une grille afin de réduire les surfaces en contact

En résumé, les recherches pour la mise au point du protocole de fabrication d'un dispositif microfluidique contenant des électrodes métalliques en vis-à-vis ne sont pas terminées. La difficulté principale consiste non seulement à aligner les microélectrodes avec une précision à l'échelle micrométrique, mais également à choisir des matériaux adaptés permettant de répondre aux différentes contraintes de fabrication : on doit pouvoir choisir leur épaisseur puisqu'elle définit la hauteur de la microstructure et leur collage doit être parfait pour empêcher toute fuite quand les fluides circulent dans les microcanaux.

L'utilisation de la résine SU-8 n'a pas donné de résultats satisfaisants à cause probablement de sa rugosité de surface qui pose problème lors du collage.

Le film sec photosensible PerMX, qui est en principe plus avantageux que la résine SU-8 de par sa surface uniforme et bien contrôlée, a également été utilisé dans ce travail. Les

tentatives pour élaborer un protocole permettant d'obtenir un collage satisfaisant n'ont pas encore abouti.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, les principes des techniques utilisées dans ce travail pour la fabrication des dispositifs microfluidiques ont été présentés.

Les étapes de fabrication du premier dispositif microfluidique en PDMS contenant des microélectrodes placées côte à côte par les techniques de photolithographie et de lithographie molle ont été détaillées. Ce microsystème dispose de plusieurs entrées fluidiques de différentes tailles pour générer des bulles d'air ou des gouttelettes d'huile de taille variable dans les microcanaux. Plusieurs paires de microélectrodes de différentes dimensions pour effectuer des mesures électrochimiques, ont été élaborées par la technique du "lift-off".

Les essais entrepris pour la fabrication du second type de dispositif microfluidique, dans lequel les microélectrodes sont positionnées face à face dans le canal, ont également été présentés. Les difficultés rencontrées et les résultats obtenus, qui ne sont pas encore concluants, ont été rapportés dans ce chapitre.

RÉFÉRENCES

- [II-1] <http://www.portafab.com> (site consulté le 15/07/2015)
- [II-2] Y. Xia, G.M. Whitesides. *Soft lithography*. In: Annual review of materials science 28 (1998) 153–184.
- [II-3] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides. *Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)*, Electrophoresis 21 (2000) 27–40.
- [II-4] <http://www.silicones.eu/science-research/chemistry/chemical-reactions-on-the-finished-silicone> (site consulté le 15/07/2015)
- [II-5] E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck, *Patterned delivery of immunoglobins to surfaces using microfluidic networks*, Science 286 (1997) 779–781.
- [II-6] D. Bodas, C. Khan-Malek, *Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatment*, Microelectronic Engineering 83 (2006) 1277–1279.
- [II-7] D. C. Duffy, J. C McDonald, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides. *Rapid prototyping of microfluidic system in poly(dimethylsiloxane)*, Anal. Chem. 70 (1998) 4974–4984.
- [II-8] S. Bhattacharya, A. Datta, J.M. Berg, S. Gangopadhyay, *Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength*, Journal of Micro-electromechanical Systems 14 (2005) 590-597.
- [II-9] B. H Jo, L.M. Lerberghe, K.M. Motsegood, D.J. Beebe, *Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer*. Journal of Microelectromechanical Systems 9 (2000) 76–81.
- [II-10] T. Murakami, S.I. Kuroda, Z. Osawa, *Dynamics of Polymeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment*, J. Colloid Interface Sci. 202 (1998) 37–44.
- [II-11] K.C. Tang, E. Liao, W.L Ong, J.D.S Wong, A. Agarwal, R. Nagarajan, L. Yobas, *Evaluation of bonding between oxygen plasma treated polydimethyl siloxane and passivated silicon*, Journal of Physics: Conference Series 34 (2006) 155–165.
- [II-12] M.W. Toepke, D.J. Beebe, *PDMS absorption of small molecules and consequences in microfluidic applications*, Lab Chip 6 (2006) 1484–1486.

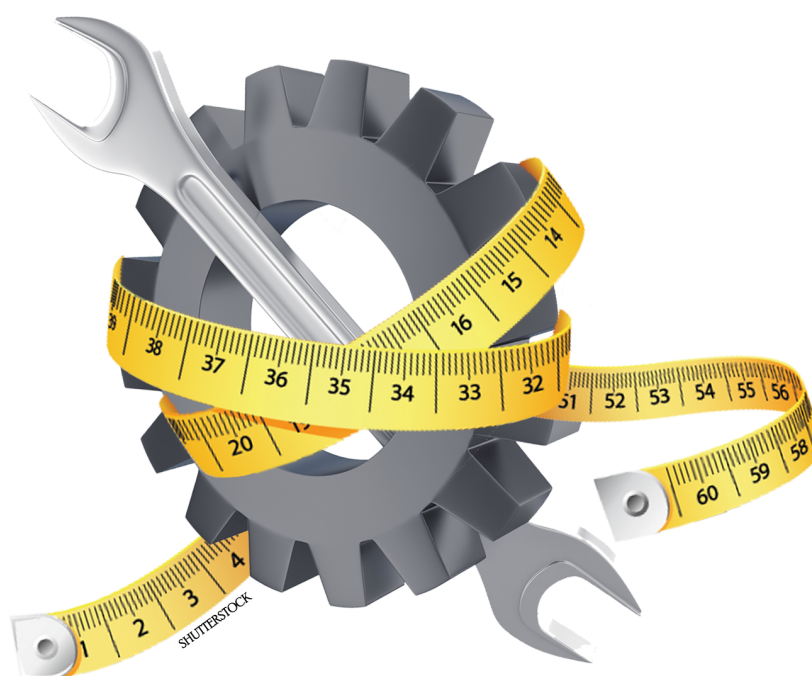
- [II-13] L.H. Casticum, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, A. Sah, J.E. ten Elshof, *Increasing the hydrothermal stability of mesoporous SiO₂ with methylchlorosilanes – a ‘structural’ study*, Microporous and Mesoporous Materials 88 (2006) 63–71.
- [II-14] A. Galerie, *Traitements de surfaces en phase vapeur*, Hermès Science publ. Lavoisier 1 (2002) 395.
- [II-15] D. M. Mattox. *Thin film metallization of oxides in microelectronics*, Thin Solid Films 18 (1973) 173–186.
- [II-16] F. Hamouda, G. Barbillon, S. Held, G. Agnus, P. Gogol, T. Maroutian, S. Scheuring, B. Bartenlian, *Nanoholes by soft UV nanoimprint lithography applied to study of membrane proteins*, Microelectron. Eng. 86 (2009) 583–585.
- [II-17] http://www.microchem.com/Prod-SU8_KMPR.html
- [II-18] S. Tuomikoski, S. Franssila, *Freestanding SU-8 microfluidic chips by adhesive bonding and release etching*, Sensors and Actuators A 120 (2005) 408–415.
- [II-19] L. Yu, F.E.H. Tay, G. Xu, B. Chen, M. Avram, C. Iliescu, *Adhesive bonding with SU-8 at wafer level for microfluidic devices*, Journal of Physics: Conference Series 34 (2006) 776–781.
- [II-20] M.A. Meitl, Z.T. Zhu, V. Kumar, K.J. Lee, X. Feng, Y.Y. Huang, I. Adesida, R.G. Nuzzo, J.A. Rogers, *Transfer Printing by Kinetic Control of Adhesion to an Elastomeric Stamp*, Nature Materials 5 (2006) 33–38.
- [II-21] C. A. Bower, E. Menard, P. E. Garrou, *Transfer Printing: An Approach for Massively Parallel Assembly of Microscale Devices*, Electronic Components and Technology Conference (2008) 1105–1109.
- [II-22] V.L. Spiering, J. W. Berenschot, M. Elwenspoek, *Planarization and fabrication of bridges across deep grooves or holes in silicon using a dry film photoresist followed by an etch back*, J. Micromech. Microeng 5 (1995) 189–192.
- [II-23] Riston® Aqueous-processable, *Photopolymer films, General processing guide, Technical report*, H-33037, DuPont Electronic Material (1992).
- [II-24] J.Kim, S.Seok, N. Rolland, P-A. Rolland, *Low temperature, low loss zero level packaging techniques for RF applications by using a photopatternable dry film*, J. Micromech. Microeng. 22 (2012) 065032 (9pp).
- [II-25] J. Courbat, D. Briand, N.F. de Rooij, *Reversed processing of dry photoresist: application to the encapsulation of chemical sensors*, Procedia Engineering 5 (2010) 335–338.

- [II-26] N. Wangler, S. Beck, G. Ahrens, A. Voigt, G. Grützner, C. Müller, H. Reinecke. *Ultra thick epoxy-based dry-film resist for high aspect ratios*, Microelectronic Engineering 97 (2012) 92–95.
- [II-27] S. Seok, J. Kim, N. Rolland, P.A. Rolland, *Low-temperature zero-level packaging technique using photosensitive film type PerMX polymer*, Proceeding Transducers 978-1-4577-0156-6 (2011) 334–337.
- [II-28] R. Ch. Meier, V. Badilita, J. Brunne, U. Wallrabe, J. G. Korvink, *Complex three-dimensional high aspect ratio microfluidic network manufactured in combined PerMX dry-resist and SU-8 technology*, Biomicrofluidics 5, 034111 (2011) 1–10.

CHAPITRE

III

TECHNIQUES de MESURE



III. TECHNIQUES DE MESURE

Les techniques principales de mesure utilisées dans ces travaux sont basées sur des technologies électrochimiques qui font appel aux propriétés électriques d'une solution dans une cellule électrochimique. La cellule électrochimique classique est constituée de trois électrodes immergées dans l'électrolyte. Bien que les phénomènes électrochimiques que l'on veut étudier se déroulent sur une seule électrode appelée l'électrode de travail (ET), la deuxième, la contre-électrode (CE) ou électrode auxiliaire, a le rôle d'assurer le passage du courant dans la cellule. L'utilisation d'une troisième électrode, l'électrode de référence (ER), permet de contrôler ou de mesurer le potentiel de l'ET (figure III.1).

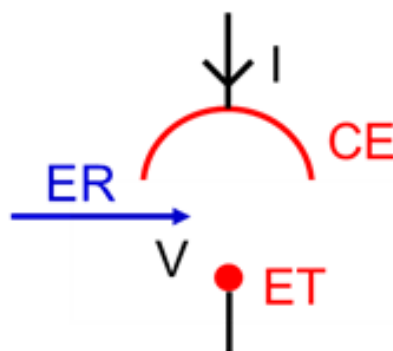


Figure III.1 : Schéma représentatif d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes.

La régulation de la cellule électrochimique, nécessaire dans la plupart des expériences électro-analytiques, se fait à l'aide de dispositifs électroniques appelés potentiostat ou galvanostat. Un potentiostat se compose principalement d'un amplificateur opérationnel (AOP, figure III.2). Dans son principe, le potentiostat impose et contrôle une différence de potentiel entre l'ET et l'ER d'une cellule électrochimique et mesure le courant traversant la cellule entre l'ET et la CE. Pour un galvanostat, la variable contrôlée est le courant et la variable mesurée est le potentiel.

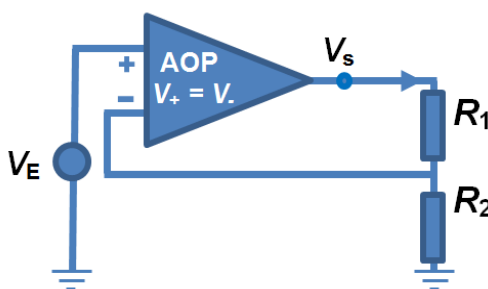


Figure III.2 : Schéma d'un potentiostat.

Ce chapitre décrit principalement deux techniques de mesures qui font partie du savoir-faire du laboratoire LISE, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et le bruit électrochimique (BE). Des problématiques rencontrées lors des mesures effectuées dans les dispositifs microfluidiques seront aussi détaillées à la fin de ce chapitre.

III.1. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

L'impédance Z représente la mesure de l'opposition d'un matériau au passage d'un courant électrique. La définition de l'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm dans l'étude des circuits en courant alternatif. Pour un circuit électrique alimenté par un courant sinusoïdal $I = I_0 \sin(\omega t + \varphi_i)$ et dont la tension à ses bornes est $V = V_0 \sin(\omega t + \varphi_v)$, l'impédance du circuit est définie comme le nombre complexe V / I dont le module est égal au rapport V_0 / I_0 et dont la phase est égale à $\varphi = \varphi_v - \varphi_i$. L'impédance d'une résistance électrique R est un nombre réel : $Z = R$ tandis que, celle d'un condensateur de capacité C est dépendante de la fréquence f : $Z(\omega = 2\pi f) = 1 / (j \omega C)$, avec $j^2 = -1$. L'impédance équivalente de plusieurs éléments en série est égale à la somme des impédances des éléments : $Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n$. Lorsque les éléments sont en parallèle $Z = [1/Z_1 + 1/Z_2 + \dots + 1/Z_n]^{-1}$.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (figure III-3) fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant une ou des résistances, une ou des capacités, voire parfois une inductance, associées suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement du système électrochimique lorsqu'il est soumis à une perturbation temporelle sinusoïdale, du courant ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$ par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe noté $Z(2\pi f)$.

La perturbation du système peut être réalisée soit par un signal sinusoïdal de fréquence f (analyse harmonique) soit par un bruit blanc qui est défini comme étant la superposition d'un nombre infini de sinusoïdes de fréquences différentes mais d'amplitudes identiques, ce qui fait que sa densité spectrale de puissance (d.s.p.) est indépendante de la fréquence (analyse spectrale). En conséquence, la mesure d'impédance par analyse spectrale est plus rapide puisqu'un grand nombre de fréquences sont analysées simultanément. Etant donné que les

systèmes électrochimiques sont non linéaires, la perturbation utilisée doit être de faible amplitude puisque la notion de fonction de transfert (ici l'impédance) n'est définie que pour les systèmes linéaires. De plus, le système électrochimique doit être stationnaire pendant la mesure de son impédance (figure III.4).

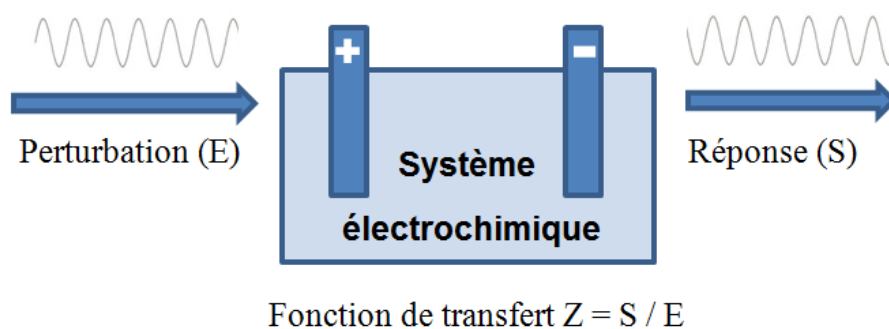


Figure III.3 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

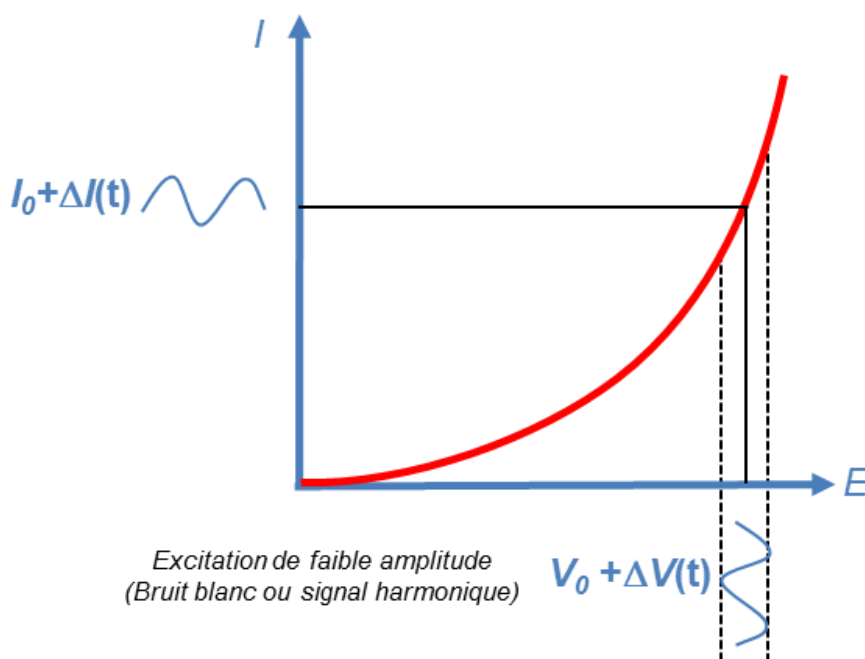


Figure III.4 : Courbe courant-tension montrant la perturbation d'un système électrochimique non linéaire. La faible amplitude du signal de perturbation autour d'un point de polarisation permet d'obtenir une réponse linéaire du système.

La figure III.5 décrit le montage expérimental de mesure d'impédance par analyse spectrale en mode potentiostatique. Le potentiostat impose un potentiel continu V auquel est superposé un bruit blanc en potentiel $\Delta V(t)$ obtenu à partir d'un générateur de bruit blanc en tension. Le système électrochimique répond au signal appliqué $V + \Delta V(t)$ en établissant un

courant entre l'ET et la CE noté $I + \Delta I(t)$ où I est un courant continu et $\Delta I(t)$ un signal aléatoire. En régulation galvanostatique, c'est l'inverse, un courant $I + \Delta I(t)$ est imposé et la réponse du système devient $V + \Delta V(t)$. Les signaux $\Delta V(t)$ et $\Delta I(t)$ sont amplifiés par des amplificateurs de gains respectifs G_V et G_I permettant d'éliminer les composantes continues V et I à l'aide de décaleurs. Les signaux d'excitation $G_V \Delta V(t)$ et de réponse du système $R G_I \Delta I(t)$ sont alors filtrés par un filtre passe-bas antirepliement de spectre, puis sont acquis par l'analyseur de spectre qui calcule leurs transformées de Fourier (T.F.) et leurs densités spectrales de puissance. L'impédance électrochimique correspond au rapport $\Delta V/\Delta I$ calculé par le rapport de la d.s.p. croisée entrée-sortie (interspectre) divisée par la d.s.p. du signal d'entrée. Les d.s.p. sont moyennées sur 10 d.s.p. enregistrées successivement afin d'obtenir une précision de quelques pourcents sur l'impédance Z . La manière dont les signaux sont acquis et la méthode de calcul des d.s.p. par l'analyseur de spectre sont détaillées dans l'annexe III.1.

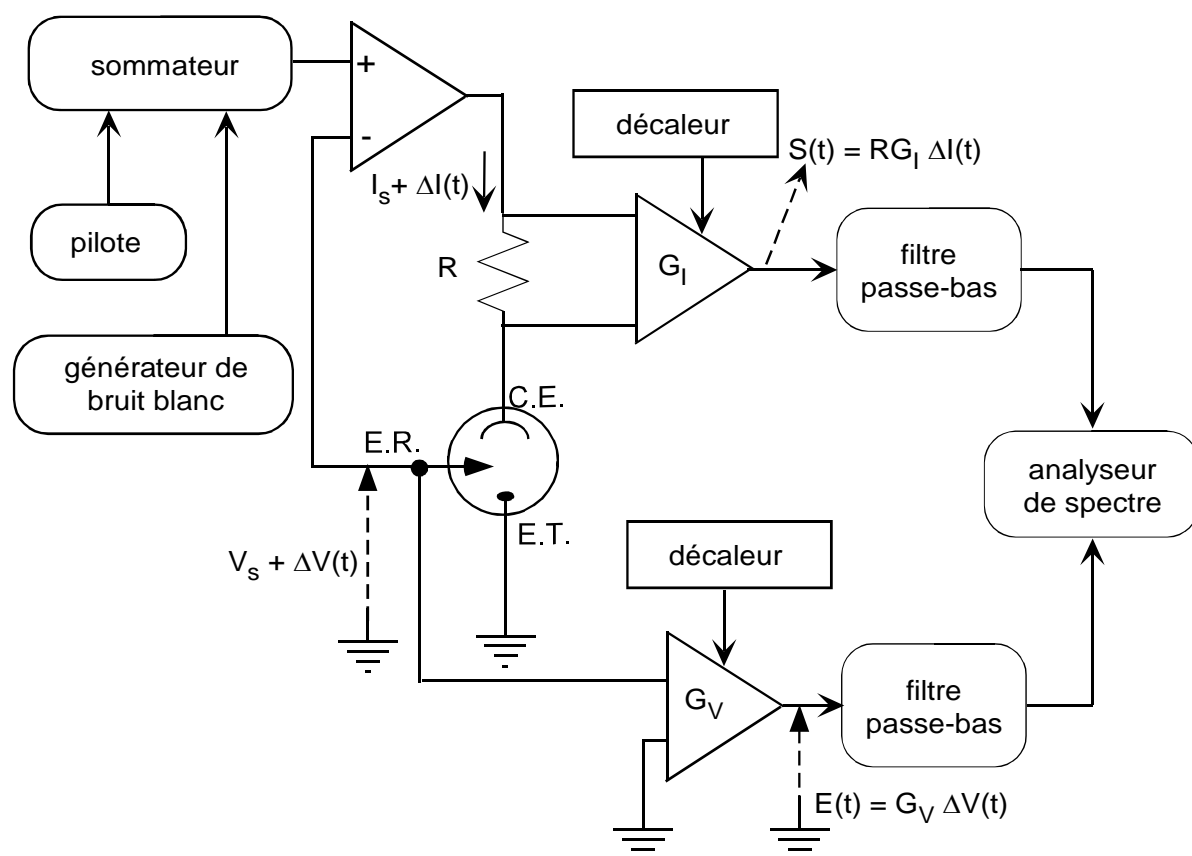


Figure III.5 : Dispositif expérimental de mesure d'impédance électrochimique par analyse spectrale en mode potentiostatique.

De manière similaire, en analyse harmonique le signal d'excitation imposé à la cellule électrochimique en régulation potentiostatique (resp. galvanostatique) comprend une composante continue V_0 (resp. I_0) et une composante sinusoïdale de pulsation $2\pi f$, $V_0 + \Delta V \sin(\omega t)$ (resp. $I_0 + \Delta I \sin(\omega t)$). La réponse en courant $I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ (resp. en tension $V_0 + \Delta V \sin(\omega t + \varphi)$) permet de calculer la fonction de transfert qui correspond au rapport de la tension sur le courant ($Z = \Delta V \exp(j\varphi) / \Delta I$) à chaque fréquence f du signal d'excitation.

Deux représentations graphiques de l'impédance $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées : la première représente la partie imaginaire $-\text{Im}(Z)$ de l'impédance en fonction de sa partie réelle $\text{Re}(Z)$ dans des axes linéaires orthonormés (diagramme de Nyquist). La seconde représente le logarithme du module de l'impédance, $\log[Z(2\pi f)]$, et la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence, $\log(f)$, (diagrammes de Bode).

L'interprétation des diagrammes d'impédance électrochimique permet de séparer les différents processus (transfert de charge, adsorption, transport de matière dans l'électrolyte...) qui ont lieu à l'interface métal-électrolyte. La modélisation de l'impédance du système électrochimique s'effectue souvent à l'aide d'un circuit électrique équivalent. Le système électrochimique le plus simple (transfert de charge pur sans contrôle du transport de matière) peut se modéliser par un circuit, dit de Randles, composé d'une résistance R_e , représentant la résistance d'électrolyte, en série avec un circuit comprenant un condensateur C_{dl} modélisant la double couche électrochimique qui est due à la distribution de charges de signes opposées dans le métal et à quelques nanomètres de celui-ci dans l'électrolyte, en parallèle avec une résistance R_t correspondant au transfert de charge à l'interface. Ce circuit de Randles se traduit dans le plan de Nyquist par un arc de cercle (figure III.6).

Dans certains cas, comme par exemple lorsque la surface de l'ET n'est pas homogène et que la constante de temps $R_t C_{dl}$ du transfert de charge est distribuée [III-1], le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche devient aplati dans le plan de Nyquist [III-2]. Il convient alors de remplacer cette capacité par un élément à phase constante (CPE pour "constant phase element" en anglais), qui a pour impédance $1/Q(j\omega)^\alpha$ [III-3]. Lorsque α est proche de 0, le CPE représente une résistance, tandis qu'une valeur de 1 donne l'impédance d'un condensateur et une valeur de 0,5 donne l'impédance de diffusion de Warburg [III-4, III-5].

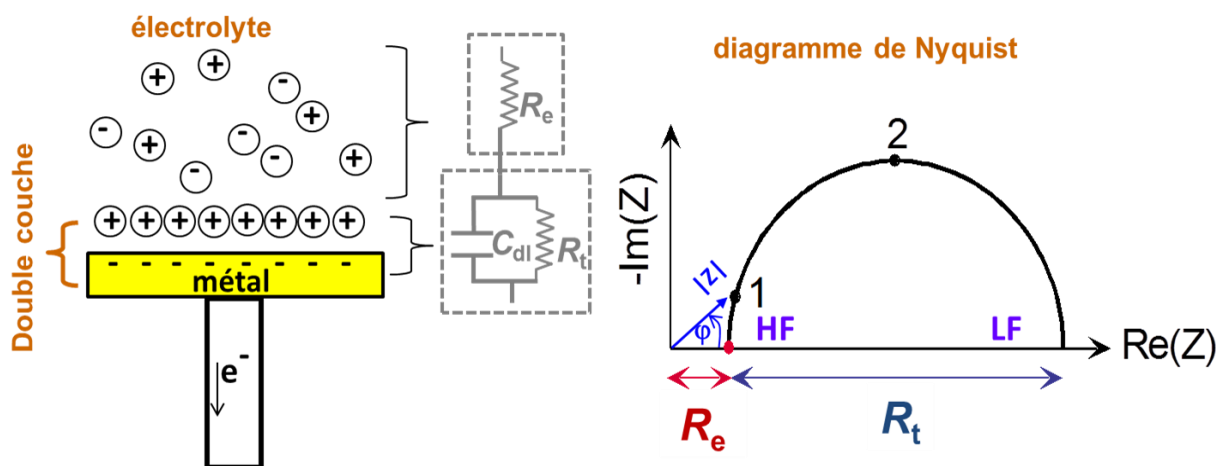


Figure III.6 : Circuit équivalent de Randles modélisant un transfert de charge pur et le diagramme de Nyquist de son impédance. Chaque point sur le demi-cercle correspond à une fréquence différente. Le module de l'impédance à une fréquence donnée est égal à la longueur du vecteur allant du point d'origine (0,0) au point correspondant à la fréquence donnée. L'angle de ce vecteur avec l'axe des abscisses représente la phase de l'impédance φ .

La SIE est la technique électrochimique la plus utilisée pour l'étude de la cinétique des processus électrochimiques, en particulier ceux liés à la corrosion et à la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements). C'est une méthode non destructive qui permet de suivre l'évolution du comportement d'un système au cours du temps. Elle permet d'identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques.

L'utilisation de la SIE dans ce travail a été faite dans un premier temps pour déterminer l'ordre de grandeur de la valeur de R_e des systèmes utilisés afin d'optimiser le réglage des mesures de fluctuations de R_e par la technique du bruit électrochimique. Pour cela, l'analyse spectrale par bruit blanc a été appliquée en raison de sa disponibilité sur l'appareillage d'acquisition du bruit électrochimique. Dans un deuxième temps, lors de la mise au point de la technique du bruit électrochimique dans les microsystèmes, des mesures par SIE ont été réalisées pour déterminer la phase de Z à la fréquence 100 kHz (cf. § III.3.2). Ces mesures ont été effectuées par analyse harmonique car l'analyseur de spectre dont nous disposons ne permet pas de mesures aux fréquences supérieures à 33 kHz à cause des filtres anti-repliement de spectre utilisées à la fréquence maximale d'échantillonnage de 50 kHz. L'appareil utilisé était un potentiostat commercial GAMRY (Réf 600), piloté par le logiciel GAMRY Framework, qui permet d'utiliser différentes techniques électrochimiques. Ce

potentiostat est moins performant lorsque les signaux d'excitation ont une fréquence supérieure à 100 kHz car la régulation électronique provoque parfois des oscillations d'amplitude de l'ordre de 1 V qui conduit à un dysfonctionnement pendant la mesure d'impédance avec des signaux d'excitation d'amplitude typique de 30 mV crête - crête. Comme il est nécessaire d'utiliser des signaux d'excitation de fréquence supérieure à 100 kHz pour mesurer l'impédance haute fréquence des électrodes dans les dispositifs microfluidiques afin de pouvoir atteindre la valeur de R_e et définir le circuit équivalent du système, une interface diélectrique de marque SOLARTRON 1296A couplée à un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON 1255 a été utilisée pour les mesures d'impédance servant à caractériser les puces microfluidiques. En effet, cet appareil n'effectue pas de régulation électronique pour polariser le système électrochimique comme un potentiostat mais mesure simplement l'impédance du système par analyse harmonique, ce qui lui permet d'effectuer des mesures de l'impédance entre deux électrodes d'une cellule électrochimique jusqu'à 20 MHz. (en pratique, entre 4 et 20 MHz, le diagramme de Nyquist montre une boucle capacitive parasite due à l'influence des capacités des câbles de connexion). De plus, l'interface diélectrique est capable de mesurer des courants dans une gamme très large (de 6 mA à 100 fA), ce qui permet d'effectuer des mesures d'impédance dans une gamme étendue allant de 100 Ω à 100 T Ω .

III.2. LE BRUIT ELECTROCHIMIQUE

III.2.1. GENERALITES

Le bruit électrochimique représente les fluctuations de différentes grandeurs (potentiel, courant, résistance...) générées par les processus électrochimiques sur l'ET. Dans les systèmes diphasiques, où une phase solide, liquide ou gazeuse est dispersée dans une phase liquide conductrice, les événements élémentaires à l'origine des fluctuations sont à une échelle semi-macroscopique : dégagement de bulles sur électrodes en milieu liquide, contacts entre particules métalliques dans un réacteur à lit fluidisé ou circulant, passage de gouttelettes d'huile devant une électrode, etc.

La mesure du bruit électrochimique consiste donc à mesurer les fluctuations de potentiel lors d'une polarisation galvanostatique, ou bien les fluctuations de courant lors d'une polarisation potentiostatique, ou encore les fluctuations de l'impédance en haute fréquence

(résistance d'électrolyte) ou à différentes fréquences pour remonter aux fluctuations de R_t et C_{dl} [III-6]. L'analyse de ces fluctuations permet d'obtenir des informations sur les événements élémentaires qui les provoquent, comme la taille et la densité de bulles de gaz [III-7], la position ou la trajectoire d'une particule [III-8], la composition d'une émulsion huile-eau [III-9], etc. Ces informations ne sont pas accessibles par les techniques de cinétique électrochimique classiques (impédance, courbe courant-tension, voltampérométrie) car ces dernières donnent des valeurs moyennes dans le temps et sur toute la surface de l'électrode.

Les fluctuations de potentiel et de courant dépendent de nombreux paramètres (surface active, concentrations des espèces réactives, conductivité de l'électrolyte, température, vitesse de l'électrolyte...) alors que celles de la résistance d'électrolyte ne dépendent que de la surface active de l'électrode et de la conductivité de la solution près de l'électrode. Ces fluctuations de la résistance d'électrolyte sont donc plus faciles à analyser car elles donnent des informations directes sur les entités dispersées (bulles, particules, gouttelettes...) dès qu'elles écrantent l'ET. Une technique a été développée au LISE au début des années 1990 pour mesurer simultanément ces fluctuations de résistance d'électrolyte et celles du potentiel de l'ET ou du courant la traversant [III-10] mais comme les fluctuations de potentiel et courant sont peu informatives dans les applications développées au cours de ce travail, seules des mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte ont été réalisées. La méthode de mesure est présentée ci-dessous.

III.2.2. PRINCIPE DE LA MESURE DES FLUCTUATIONS DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE

La différence de potentiel V entre l'ET et l'ER d'une cellule électrochimique s'écrit :

$$V = E + R_e I \quad (\text{III.1})$$

où E correspond au potentiel électrochimique de l'ET, R_e la résistance d'électrolyte entre l'ET et l'ER, et I le courant circulant entre la CE et l'ET. Pour une régulation potentiostatique à potentiel imposé V_0 , les fluctuations de potentiel sont nulles (en dehors du bruit de fond de régulation) et les fluctuations de courant obéissent à l'équation :

$$\Delta V(t) = 0 = \Delta E(t) + \Delta R_e(t) I + R_e \Delta I(t) \quad (\text{III.2})$$

La technique de mesure de $\Delta R_e(t)$ consiste à additionner au potentiel continu V_0 une composante sinusoïdale de fréquence suffisamment haute ($f_{100} = 100$ kHz) pour que la capacité de double couche de l'ET n'ait plus d'effet sur son impédance qui se réduit donc à la résistance d'électrolyte ($Z_{HF} = R_e$) :

$$V_{100}(t) = |V_{100}| \sin(2\pi f_{100} t) \quad (\text{III.3})$$

où $|V_{100}|$ représente l'amplitude du potentiel alternatif. La réponse en courant du système s'écrit comme une somme de trois termes :

$$I_0 + I_{100}(t) + \Delta I(t) \quad (\text{III.4})$$

où I_0 représente le courant moyen continu, $\Delta I(t)$ les fluctuations temporelles du courant et $I_{100}(t)$ la composante sinusoïdale à 100 kHz dont l'amplitude $|V_{100}| / R_e$ est inversement proportionnelle à R_e .

L'amplitude $|V_{100}|$ est choisie de sorte que la réponse en courant soit bien sinusoïdale (régime linéaire). Une amplitude crête-crête (c-c) de l'ordre de 30 - 60 mV_{c-c} a été souvent employée mais des amplitudes plus fortes ont parfois été utilisées pour améliorer la précision des mesures, le système électrochimique restant quand même linéaire en haute fréquence puisque son impédance se réduit à la résistance d'électrolyte.

Les mesures effectuées dans ce travail de thèse ont été faites en régulation potentiostatique en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter) dans la mesure où il est trop compliqué d'introduire une ER dans les dispositifs microfluidiques. Ce mode consiste à maintenir une différence de potentiel V_0 nulle entre deux électrodes de travail identiques. En conséquence, les deux ETs se trouvent à leur potentiel d'équilibre et aucun courant continu ne passe dans la cellule. Le dispositif de mesure des fluctuations de R_e est présenté dans la figure (III.7).

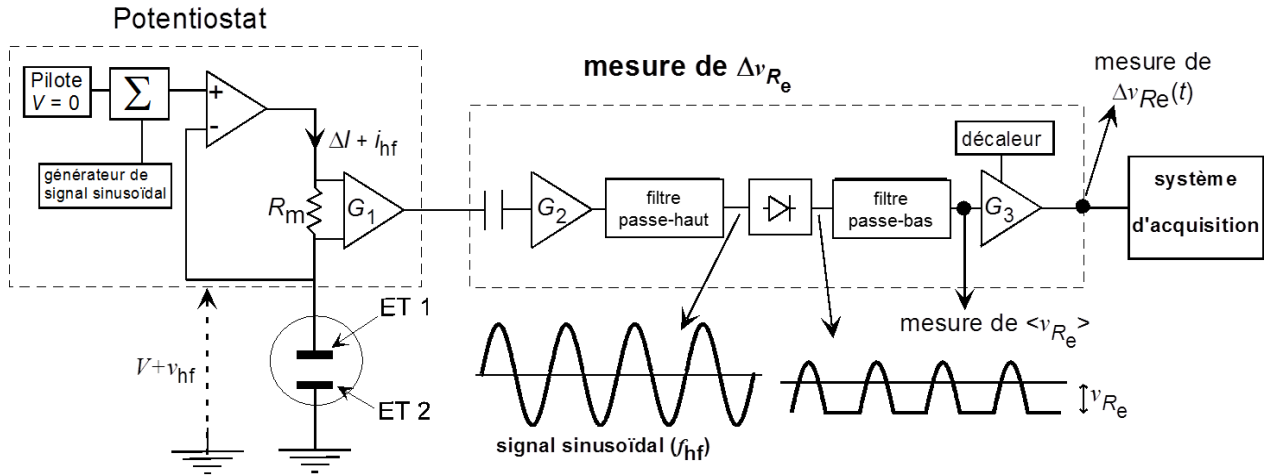


Figure III.7 : Dispositif de mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte.

La réponse en courant au signal de tension sinusoïdale de fréquence 100 kHz est mesurée aux bornes d'une résistance R_m par un amplificateur différentiel de gain G_1 , puis le signal passe par un condensateur afin d'éliminer toute composante continue résiduelle qui pourrait subsister si les deux ETs n'étaient pas parfaitement identiques. Toute fluctuation du signal à basse fréquence est ensuite éliminée par un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est égale à 20 kHz. La composante du signal à 100 kHz du signal est alors redressée par une diode et intégrée par un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est égale à 10 kHz. L'amplitude du signal $v_{R_e}(t)$ mesuré à la sortie est donc inversement proportionnelle à la variation de la résistance d'électrolyte R_e suivant l'équation :

$$v_{R_e}(t) = b / R_e + d \quad (\text{III.5})$$

La détermination des coefficients de proportionnalité b et d se fait par une procédure de calibration qui consiste à remplacer la cellule électrochimique par une boîte de résistances variables r et à mesurer la valeur de la tension moyenne $\langle v_{R_e} \rangle$ en fonction de $1/r$. A titre d'exemple, la figure III.8 montre une courbe de calibrage mesurée lors de l'étude de l'influence sur la résistance d'électrolyte de la présence d'une bille isolante entre deux électrodes. La bonne linéarité de la courbe peut être constatée lorsque la tension de sortie moyenne $\langle v_{R_e} \rangle$ est comprise entre 0,3 et 0,8 V.

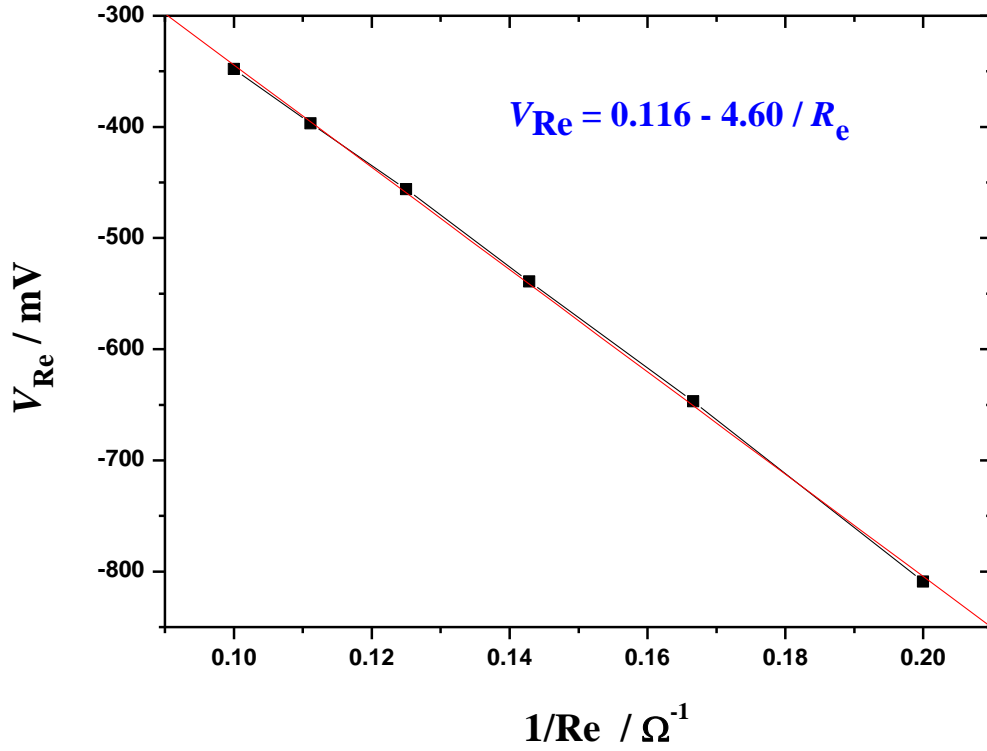


Figure III.8 : Exemple de calibration lors de la réalisation des expériences de caractérisation des particules isolantes à l'échelle millimétrique.

Les fluctuations de la résistance d'électrolyte se traduisent par des fluctuations du signal de sortie v_{Re} proportionnelles aux fluctuations de $1/Re$, et donc proportionnelles aux fluctuations ΔR_e lorsque celles-ci sont de faible amplitude. Nous pouvons écrire d'après l'équation (III.5):

$$\Delta v_{Re}(t) = b \Delta \left(\frac{1}{Re} \right) = - \frac{b}{\langle R_e \rangle^2} \Delta R_e(t) \quad (\text{III.6})$$

La mesure de Δv_{Re} se fait directement avec le dispositif de la figure III.7 à l'aide d'un amplificateur de gain G_3 muni d'un décaleur qui élimine la valeur moyenne de v_{Re} ; l'équation (III.6) permet d'obtenir les fluctuations $\Delta R_e(t)$:

$$\Delta R_e(t) = - \frac{\langle R_e^2 \rangle}{b} \Delta v_{Re}(t) \quad (\text{III.7})$$

Pour remonter aux fluctuations $\Delta R_e(t)$ à partir de celles de $\Delta v_{R_e}(t)$, il est donc nécessaire, non seulement de connaître le coefficient de proportionnalité b , mais également de déterminer la valeur de $\langle R_e \rangle$. Cela se fait à l'aide de la relation III.5 après avoir mesuré la valeur moyenne de v_{R_e} avant l'amplificateur de gain G_3 .

Les éléments du circuit de mesure, R_m , G_1 , G_2 et G_3 ainsi que l'amplitude $|V_{100}|$ du signal d'excitation sont des paramètres importants à optimiser afin d'obtenir des variations de $\Delta v_{R_e}(t)$ avec une bonne résolution et une bonne linéarité de la courbe de calibration. L'électronique du circuit utilisé dans ce travail assure la linéarité lorsque l'amplitude du signal avant la diode est de l'ordre de 3 – 4 V. Il est important d'ajouter que la résistance R_m doit être du même ordre de grandeur que R_e pour garantir un bon fonctionnement de la boucle de régulation du potentiostat en haute fréquence.

III.3. PROBLEMATIQUES LIEES A LA MESURE DES FLUCTUATIONS DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE A L'ECHELLE MICROMETRIQUE

III.3.1. FREQUENCE DU SIGNAL D'EXCITATION

Le problème principal rencontré lors de la miniaturisation du système électrochimique dans un dispositif microfluidique vient de la valeur élevée de l'impédance des électrodes de mesure du fait de leur petite taille. Le diagramme de Nyquist dans la figure III.9 montre, à titre d'exemple, l'impédance du dispositif microfluidique ayant des électrodes de mesure côte à côte de $100 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ avec une distance entre elles de $100 \mu\text{m}$ dans un canal de détection de $150 \mu\text{m}$ de largeur et de $108 \mu\text{m}$ de hauteur. L'acide sulfurique à 10 %, de conductivité 45,5 S/m à 20°C, a été utilisé en tant qu'électrolyte. Ces mesures d'impédance ont été réalisées avec le potentiostat GAMRY dans un domaine de fréquences allant de 1 kHz à 1 MHz pour 10 fréquences par décade et une amplitude de 30 mV_{c-c}. La partie basse fréquence de l'impédance n'ayant pas été mesurée, le diagramme de Nyquist a été complété par des points obtenus par un ajustement des valeurs d'impédance en haute fréquence réalisé à l'aide d'un logiciel développé au LISE (SIMAD) sur la base d'un circuit équivalent modèle d'impédance $R_e + (R_t // C_{dl})$ dont les éléments avaient pour valeurs : $R_e = 257 \Omega$, $R_t = 695 \text{ k}\Omega$, et $C_{dl} = 0,91 \text{ nF}$.

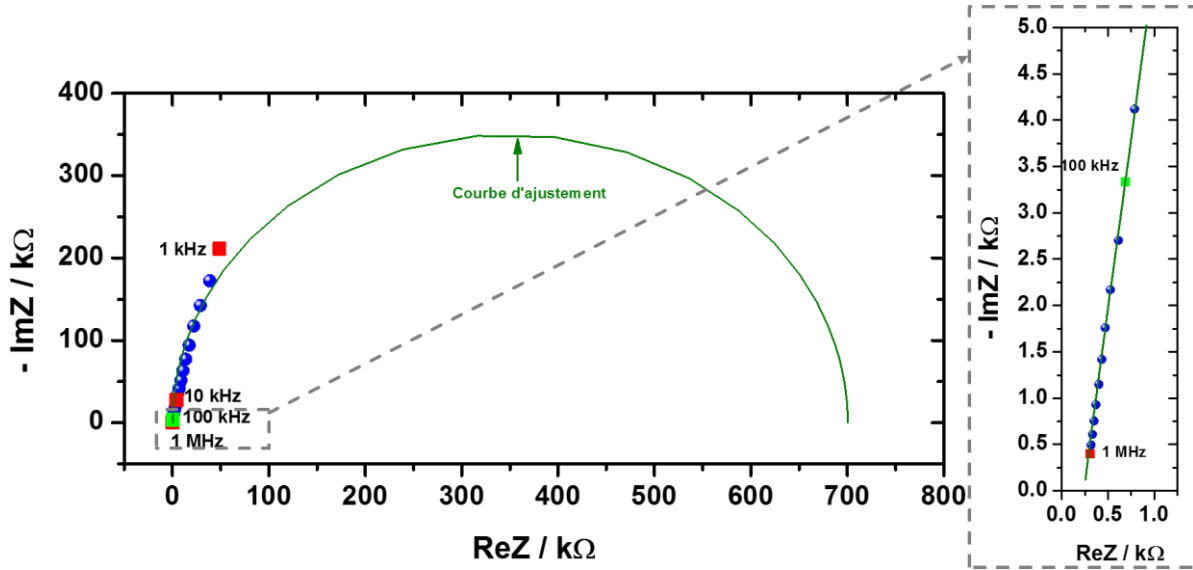


Figure III.9 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance mesurée entre deux électrodes ($100\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$) au contact de H_2SO_4 1 M. Les points correspondent aux valeurs de mesures expérimentales. La courbe verte est obtenue par un ajustement par un circuit $R_e + R_i/C_{dl}$ à l'aide du logiciel Simad.

Nous pouvons remarquer sur le diagramme de Nyquist que la fréquence de 100 kHz n'est pas suffisamment élevée pour pouvoir négliger l'effet de la double couche et atteindre la valeur de la résistance d'électrolyte dont on veut mesurer les fluctuations. L'impédance en haute fréquence, $Z_{HF}(f)$, se réduit à la résistance d'électrolyte en série avec la capacité de double couche $Z_{HF}(f) = R_e + 1/jC2\pi f$ et l'angle de phase à 100 kHz est égal en valeur absolue à $|\varphi| = \arctan(1/2\pi f_{100} R_e C_{dl})$. Il est important de signaler que l'électronique du dispositif de mesure n'est pas adaptée pour traiter des signaux ayant une fréquence supérieure à 100 kHz. En conséquence, les fluctuations qui sont mesurées à 100 kHz, sont celles du module de l'impédance à 100 kHz, $\Delta|Z|_{100}$, et non celles de la résistance d'électrolyte. L'équation III-7 s'écrit donc maintenant :

$$\Delta|Z|_{100}(t) = -\frac{\langle |Z|_{100} \rangle^2}{b} \Delta v_{|Z|_{100}}(t) \quad (\text{III.8})$$

où $\Delta v_{|Z|_{100}}(t)$ désigne les fluctuations la tension mesurée après le gain G_3 du circuit décrit sur la figure III.7.

Comme l'explique la figure III.10, qui représente schématiquement sur un diagramme de Nyquist comment varie l'impédance à 100 kHz lorsque la résistance d'électrolyte varie de ΔR_e , il existe une relation mathématique entre $\Delta|Z|_{100}$ et ΔR_e . L'augmentation de ΔR_e provoque un déplacement de l'impédance à 100 kHz du point A au point A'. Pour de petites variations ΔR_e devant $\langle|Z|_{100}\rangle$, l'angle de phase φ_{100} varie très peu de sorte que le segment AB peut être considéré comme orthogonal au segment BA' dont la longueur est égale à $\Delta|Z|_{100}$. On peut alors écrire la relation :

$$\Delta R_e = \frac{\Delta|Z|_{100}}{\cos \varphi'_{100}} \quad (\text{III-9})$$

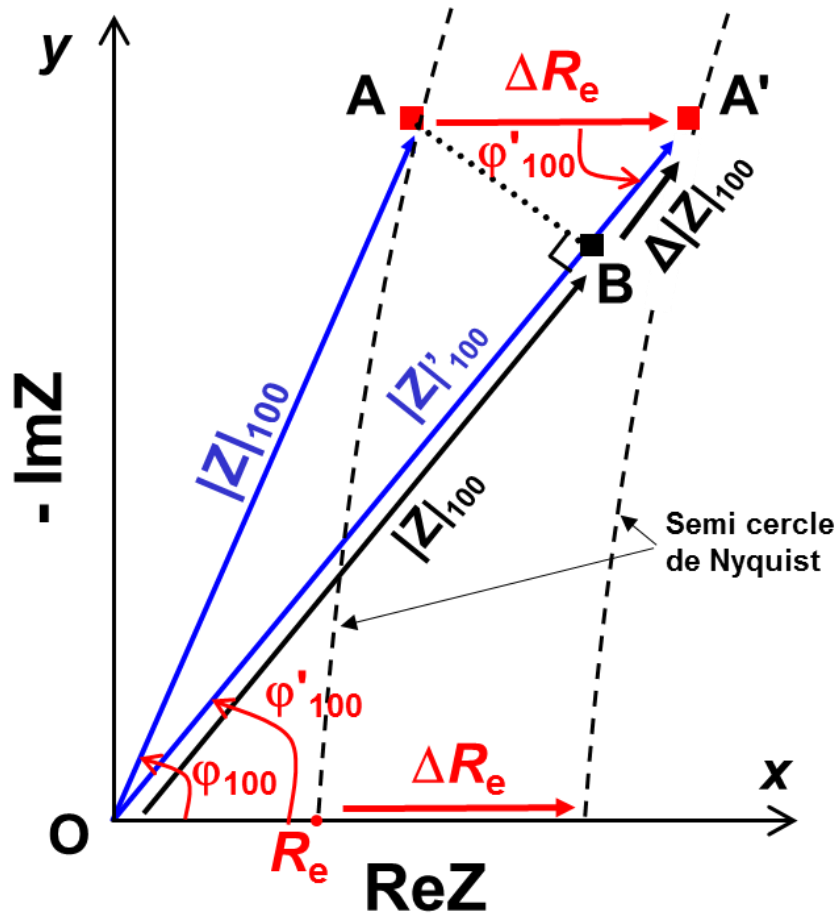


Figure III.10 : Schéma expliquant la relation mathématique entre ΔR_e et $\Delta|Z|_{100}$ sur le diagramme de Nyquist.

Afin de valider cette méthode mathématique pour la réalisation des expériences, un circuit R-C spécifique, présenté sur la figure III.11, a été réalisé. Il comprend trois résistances

R_e , R_t et r_e en série, un condensateur en parallèle avec R_t et un interrupteur commandable (Littlefuse Inc., HE 3621 Q0510) placé en parallèle avec r_e . Les valeurs de ces composants ont été choisies du même ordre de grandeur que les valeurs de R_e , R_t et C_{dl} du circuit équivalent modèle du dispositif microfluidique : $R_e = 500 \, \Omega$, $R_t = 700 \, k\Omega$ et $C_{dl} = 1,2 \, nF$. La valeur de $r_e = 200 \, \Omega$ a été prise égale à 40 % de la valeur de R_e . L'interrupteur a été relié à un générateur de signal carré pour commander son fonctionnement. Lors de la fermeture de l'interrupteur, le courant ne traverse pas la résistance r_e alors qu'il la traverse lorsqu'il est ouvert. La résistance r_e s'ajoute donc au circuit de façon périodique, ce qui permet de simuler des fluctuations de la résistance d'électrolyte.

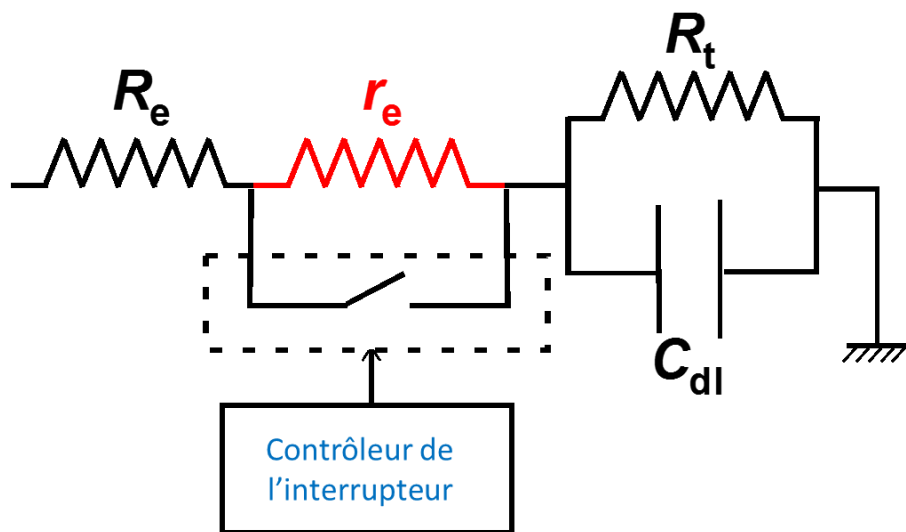


Figure III.11 : Circuit R-C permettant de simuler des fluctuations de résistance d'électrolyte : $R_e = 500 \, \Omega$, $R_t = 700 \, k\Omega$, $C_{dl} = 1,2 \, nF$, $r_e = 200 \, \Omega$ en parallèle avec un interrupteur commandable.

Afin de déterminer la phase φ_{100} de l'impédance de ce circuit à 100 kHz, une mesure d'impédance a été réalisée lors de la fermeture en permanence de l'interrupteur dans un domaine de fréquence de 1 Hz à 1 MHz avec 10 fréquences par décade et une amplitude de 30 mV_{c-c}. Le diagramme de Nyquist (figure III.12) montre un demi-cercle avec une valeur de 1398 Ω pour le module de l'impédance à 100 kHz et 68° pour son angle de phase ($\cos \varphi_{100} = 0,367$).

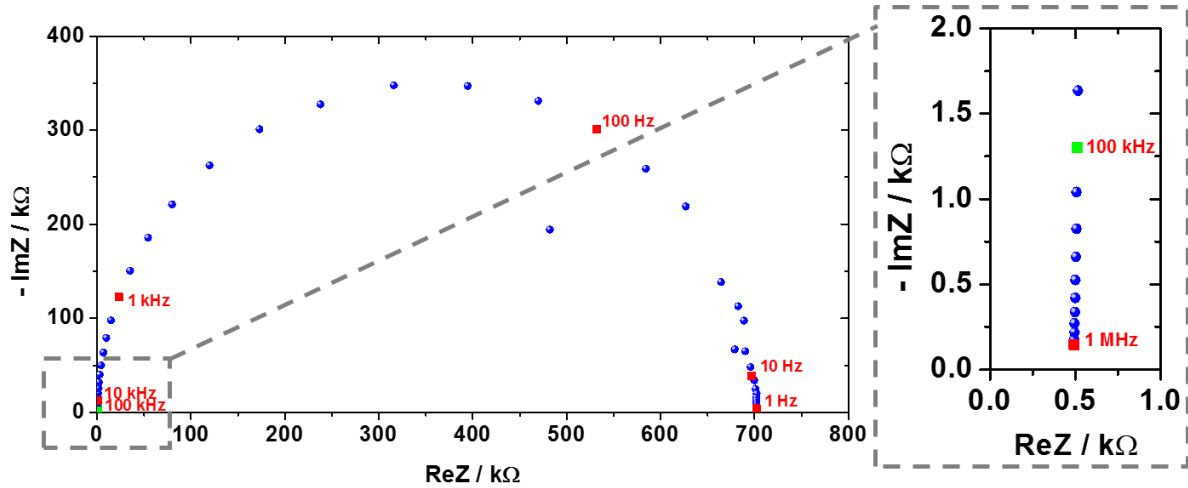


Figure III.12 : Mesure de l'impédance du circuit présenté dans la figure III.11.

La figure III.13-a montre une acquisition temporelle des variations de $\Delta|Z|_{100}$ mesurées comme indiqué précédemment lorsque l'interrupteur est piloté par un signal carré de fréquence 10,2 Hz. En dehors des sur-oscillations très rapides dues au filtre anti-repliement de la chaîne d'acquisition, les valeurs de $|Z|_{100}$ varient périodiquement entre 0 et 73 Ω (la composante continue de 500 Ω a été éliminée pour une lecture plus facile de la figure). L'amplitude des créneaux des variations de R_e donnée par l'équation III-9 est de 200.14 Ω (figure III.13-b), en très bon accord avec la valeur de r_e .

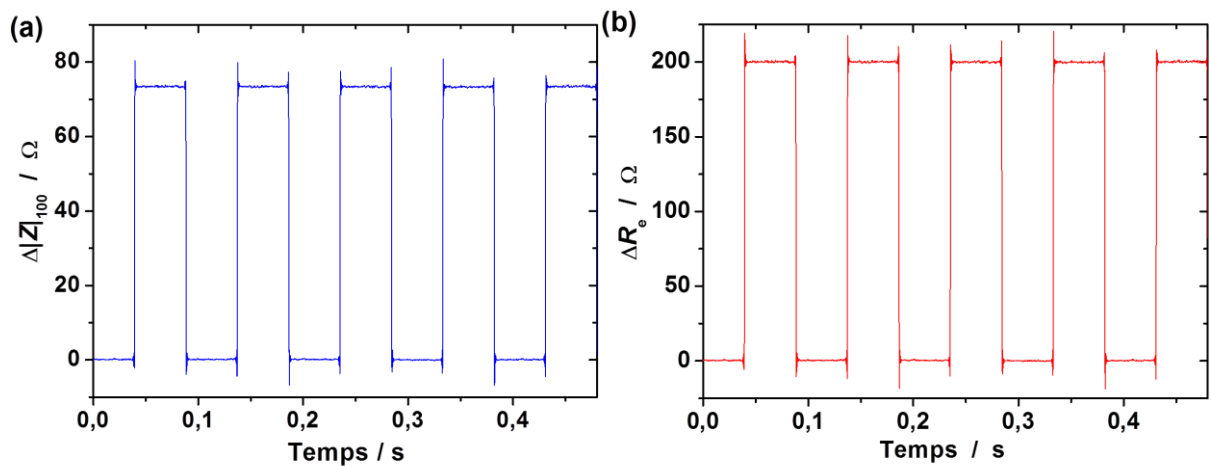


Figure III.13 : Acquisition temporelle des variations de $|Z|_{100}$ lorsque l'interrupteur du circuit de la figure III.11 est commandé périodiquement (a) et variations correspondantes de R_e (b).

Cette expérience permet donc de valider la méthode employée pour calculer les fluctuations de la résistance d'électrolyte à partir de celles du module d'impédance à 100 kHz.

Il faut noter que l'amplitude de la variation $\Delta|Z|_{100}$ mesurée représente environ 30 % de ΔR_e , ce qui conduit à une amplification des erreurs sur les mesures pouvant être d'un facteur trois. En conséquence, nous envisageons pour la suite de ces travaux de modifier l'électronique du dispositif de mesure afin de pouvoir utiliser des signaux d'excitation de fréquence proche de 10 MHz.

III.3.2. INFLUENCE DE LA VITESSE D'ÉCOULEMENT DE L'ÉLECTROLYTE

Un phénomène a été observé lors des mesures dans les systèmes miniaturisés : la valeur moyenne de l'impédance à 100 kHz, mesurée par le signal $v|Z|_{100}(t)$ avant l'amplificateur de gain G_3 , dépend de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte dans les canaux microfluidiques. La figure III.14 montre, à titre d'exemple, que $|Z|_{100}$ diminue quand la vitesse d'écoulement augmente dans le canal de détection. La différence entre la courbe bleue réalisée à vitesse croissante et la courbe rouge réalisée ensuite à vitesse décroissante provient du manque de précision du débit des pousse-seringues utilisés (voir Annexe V.1).

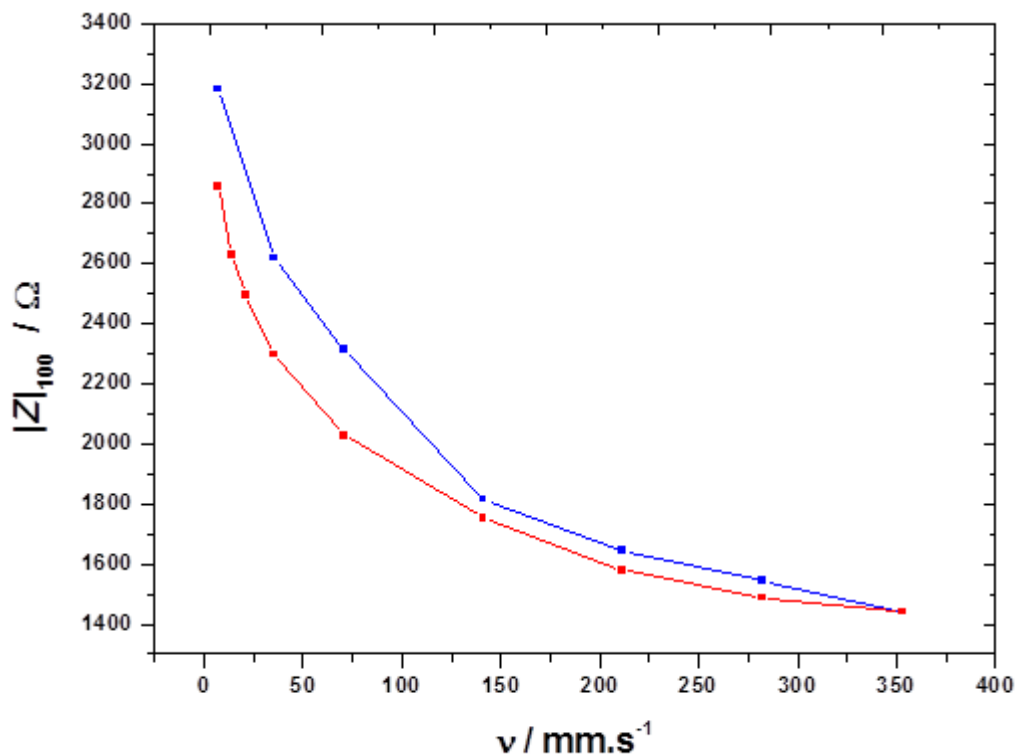


Figure III.14 : Variations de $|Z|_{100}$ en fonction de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte (H_2SO_4 1 M) dans un canal de section carrée de $100\ \mu m$ de côté, des électrodes carrées de $100\ \mu m$ de côté séparés de $100\ \mu m$. Courbe bleue : balayage à vitesse croissante. Courbe rouge : balayage à vitesse décroissante.

Comme la valeur moyenne de $|Z|_{100}$ a une influence importante sur le calcul des fluctuations de $|Z|_{100}$ (équation III.8), il a été nécessaire de mesurer la valeur moyenne de $|Z|_{100}$ pour chaque vitesse d'écoulement dans le microcanal de détection. L'origine de ce phénomène n'a pas été identifiée de façon certaine. Plusieurs hypothèses ont été avancées comme un possible effet du transport de matière sur la capacité de la double couche électrochimique ou sur la réaction de réduction des protons en hydrogène moléculaire dissous. Des expériences complémentaires seront nécessaires pour expliquer l'influence de l'écoulement sur la valeur de l'impédance en haute fréquence.

III.3.3. BRUIT DE FOND

Le terme « bruit de fond » désigne toute fluctuation non désirée affectant le signal de mesure des fluctuations de l'impédance en haute fréquence. Le bruit de fond peut provenir de différentes sources, du bruit électrique généré par les composants électroniques du dispositif de mesure lui-même, du bruit d'origine électro-magnétique dû au réseau électrique (50 Hz et harmoniques), ou encore de vibrations du montage expérimental.

Lors des mesures de bruit électrochimique, il est important de déterminer le niveau du bruit de fond pour chaque cellule électrochimique et d'identifier son origine pour pouvoir le réduire. La première source du bruit de fond identifiée pendant ces mesures provenait du générateur du signal sinusoïdal d'excitation. En effet, plus l'amplitude de ce signal est faible, plus il est bruité. Pour réduire son influence, il est donc recommandé de générer un signal d'amplitude élevée (3 V_{c-c} par exemple) puis de diminuer son amplitude en utilisant une entrée " $\times 0,01$ " du potentiostat pour obtenir l'amplitude souhaitée (ici 30 mV_{c-c}).

L'analyseur de spectre qui acquiert la réponse du signal de mesure, dispose d'un convertisseur analogique-numérique permettant d'échantillonner un signal analogique sur 16 bits à une fréquence d'échantillonnage f_e comprise entre 0,2 et 100 kHz, les acquisitions se faisant dans des blocs mémoires de 2048 points. La fréquence f_e est un paramètre important à optimiser pendant les mesures de bruit car tout phénomène rapide n'est pas observé si on utilise une fréquence f_e trop faible et inversement tout phénomène lent n'est pas observé complètement avec une fréquence f_e trop élevée puisque les acquisitions se font sur des blocs

mémoires de taille limitée. Cette fréquence d'échantillonnage a de plus un effet important sur le bruit de fond du signal mesuré comme le montre la figure III.15 qui présente les différents niveaux de bruit de fond lors de mesures réalisées sur une cellule électrochimique comprenant deux électrodes de taille millimétrique à différentes fréquences d'échantillonnage.

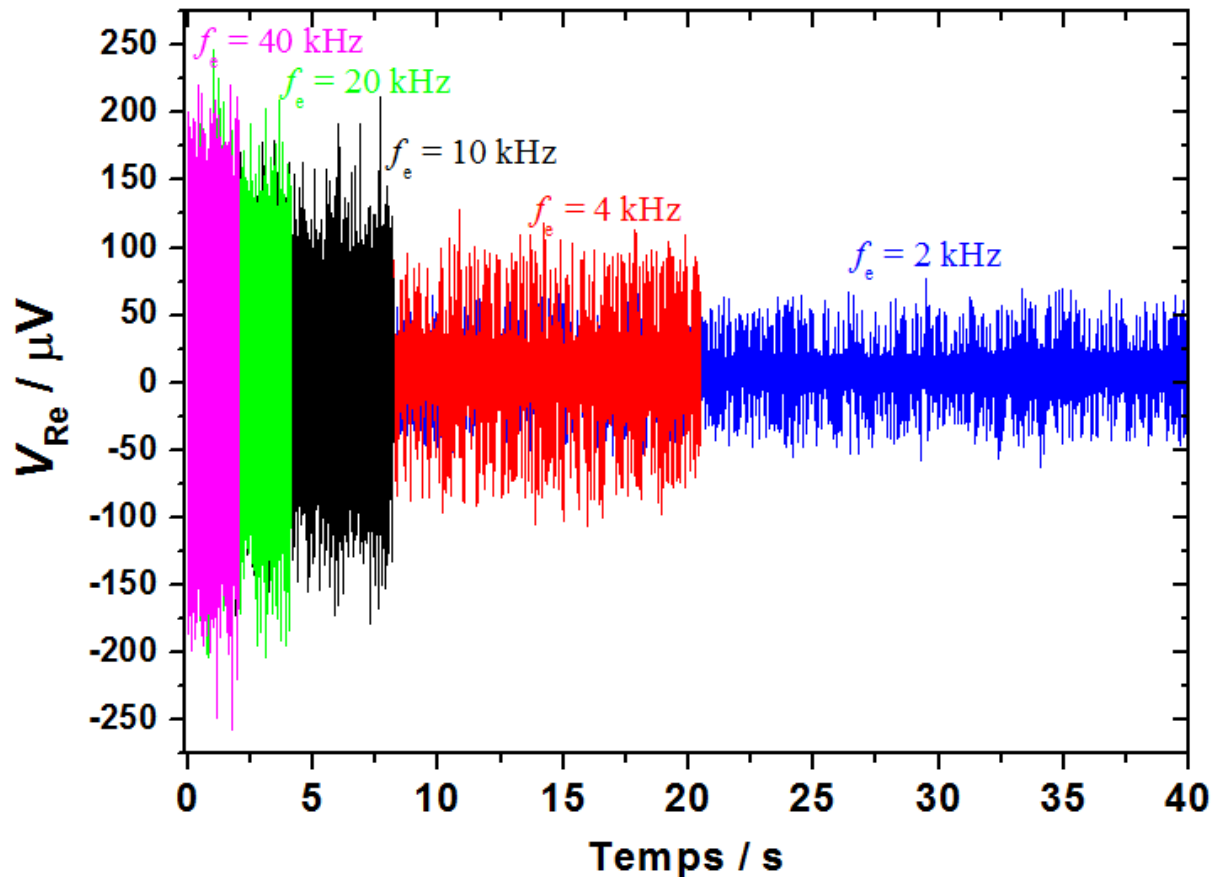


Figure III.15 : Acquisitions temporelles du signal v_{Re} mesuré sur une cellule électrochimique contenant deux électrodes en Pt de 5 mm de diamètre distantes de 20 mm (électrolyte 0,7 M H_2SO_4) à différentes fréquences d'échantillonnage. Signal d'excitation d'amplitude 30 mV_{c-c}. Ces acquisitions ont été enregistrées en l'absence de fluctuations d'origine électrochimique.

L'augmentation de l'amplitude des fluctuations lorsque la fréquence d'échantillonnage augmente provient de la présence du filtre passe-bas anti-repliement dont la fréquence de coupure de filtre est fixée à $1/3 f_e$. Lorsque f_e augmente, la puissance du signal traversant le filtre augmente et l'amplitude du bruit de fond augmente par conséquence.

Le potentiostat et les circuits de mesure du bruit se trouvent dans des boîtes métalliques reliées à la masse des circuits et la connectique entre les appareils est assurée par des câbles blindés pour réduire l'influence des signaux parasites externes. Malgré cela, pour réduire le bruit d'origine électro-magnétique capté par la cellule électrochimique, un blindage de la cellule est nécessaire, ce qui se fait souvent en la plaçant dans une cage de Faraday. L'utilisation d'une telle cage n'est pas pratique pour nos expériences (utilisation d'une caméra avec éclairage). En conséquence, nous avons entouré nos cellules électrochimiques avec du papier d'aluminium que l'on a relié à la masse du dispositif de mesure. La diminution du bruit de fond est illustrée sur la figure III.16-a pour le signal échantillonné à 5 kHz présenté précédemment. Avec le blindage, on obtient un bruit de fond d'amplitude d'environ $100 \mu V_{cc}$.

Un autre moyen pour réduire le bruit de fond consiste à augmenter l'amplitude du signal d'excitation, ce qui en général n'est pas recommandé lors des mesures d'impédance électrochimique qui nécessitent une réponse linéaire du système. Dans le cas des mesures en haute fréquence où l'impédance se réduit à une résistance, l'augmentation de cette amplitude n'a pas d'influence sur la linéarité. Un signal de l'ordre de $500 mV_{cc}$ a été appliqué au système présenté ci-dessus. Aucune amélioration remarquable n'est à noter dans le domaine temporel sur la figure III.16-b.

On peut penser alors que l'effet du blindage est plus important mais l'observation des d.s.p. dans la figure III.17 montre un niveau légèrement plus bas pour la courbe bleue dans toute la gamme de fréquence. On peut remarquer que le spectre du signal sans blindage met en évidence la présence de raies spectrales d'amplitude importante aux fréquences de 50 Hz et des harmoniques. L'amplitude des raies est réduite lorsque le blindage est utilisé à l'exception de la raie à 100 Hz. Il est important de noter qu'un filtrage numérique peut être appliqué sur les acquisitions pour réduire le niveau du bruit de fond, ce que l'on a fait au cours de ces travaux lorsque l'amplitude des fluctuations d'origine électrochimique était très faible.

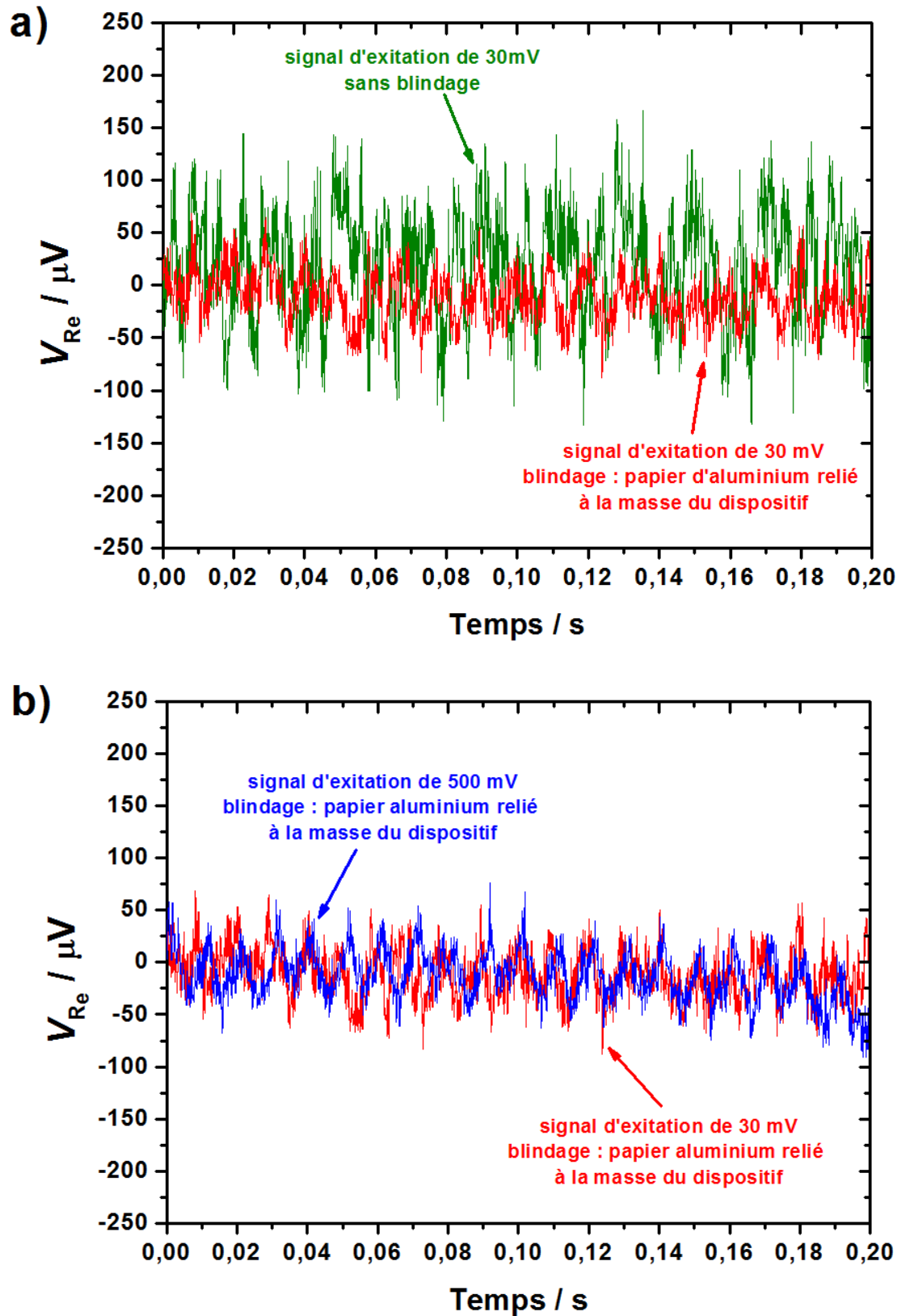


Figure III.16 : Acquisitions du bruit de fond du système présenté à la figure III.15 avec (rouge) et sans (verte) papier d'aluminium (a), courbe bleue lorsque le signal d'excitation a une amplitude de 500 mV_{c-c} (b).

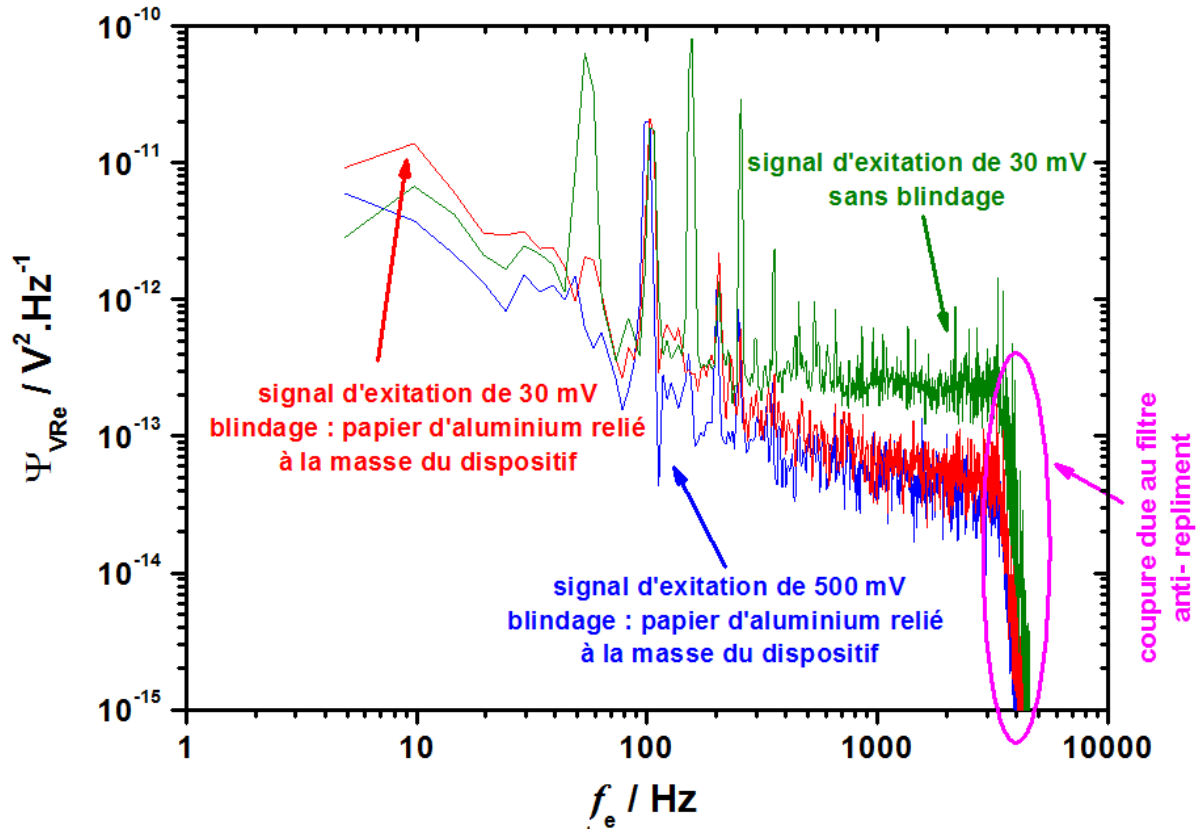


Figure III.17 : la d.s.p. des trois signaux présentés à la figure III.16

Dans le cas des dispositifs microfluidiques contenant plusieurs électrodes de mesure, les électrodes non utilisées pendant l'acquisition des signaux ont été branchées ensemble et reliées à la masse du dispositif de mesure. Cela a permis de réduire le niveau du bruit capté par ces électrodes.

III.3.4. CAPACITE PARASITE DES CABLES

Les câbles de connexion des dispositifs électroniques présentent une impédance au passage du courant. Cette impédance est constituée d'une résistance et d'une capacité formée dans l'isolant et/ou l'air par le courant parcouru dans les fils en regard ($C \approx 10$ pF par mètre par exemple pour un câble "banane-banane"). Cette capacité permet un passage de courant parasite entre les fils, en particulier en haute fréquence. En effet, l'impédance de cette capacité parasite s'ajoute à l'impédance à mesurer et peut parfois la fausser. Les câbles coaxiaux présentent une capacité parasite relativement élevée due à leur structure composée de deux fils (figure III.18) séparés par un isolant ($C \approx 150$ pF/m).

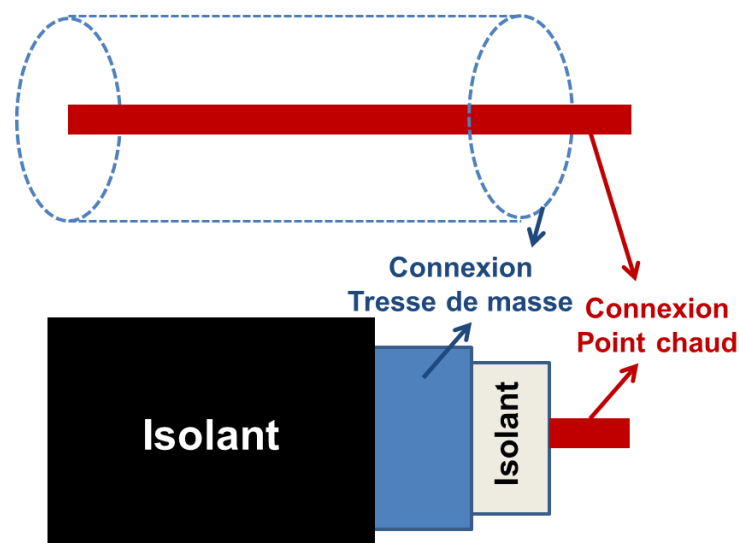


Figure III.18 : Schéma représentatif de la structure d'un câble coaxial.

La capacité de la double couche électrochimique présente à l'interface entre les électrodes métalliques et l'électrolyte est proportionnelle à la surface des électrodes. Généralement, elle a une valeur de quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Par exemple, une électrode ayant des dimensions de quelques millimètres, induit une capacité de l'ordre de quelques centaines de nF. Ainsi, la capacité de double couche devient de plus en plus faible quand la surface de l'électrode diminue. Une électrode micrométrique aura une capacité de l'ordre du nF qui s'approche de la valeur de capacité parasite des câbles et perturbe l'impédance des électrodes à mesurer puisqu'une partie du courant peut fuir par les câbles.

Les dimensions des électrodes dans les dispositifs microfluidiques utilisés dans ce travail étant de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$, nous avons déterminé la capacité parasite du dispositif de mesure et des câbles pour corriger les valeurs d'impédance faussées par sa présence. Pour le circuit équivalent représentatif du dispositif microfluidique décrit précédemment, la valeur théorique du module d'impédance à $100\ \text{kHz}$ est égale à $1418\ \Omega$. La mesure expérimentale de cette impédance par le dispositif de mesure du bruit donne une valeur de $1200\ \Omega$ lorsqu'on utilise des câbles coaxiaux et de $1300\ \Omega$ lorsqu'on utilise des câbles courts "banane-banane". Il est donc nécessaire d'introduire une capacité parasite pour les câbles dans le circuit (figure III.19). Les calculs théoriques ont permis de déterminer la valeur de cette capacité qui est égale à $210\ \text{pF}$ avec les câbles coaxiaux et $110\ \text{pF}$ pour les câbles "banane-banane".

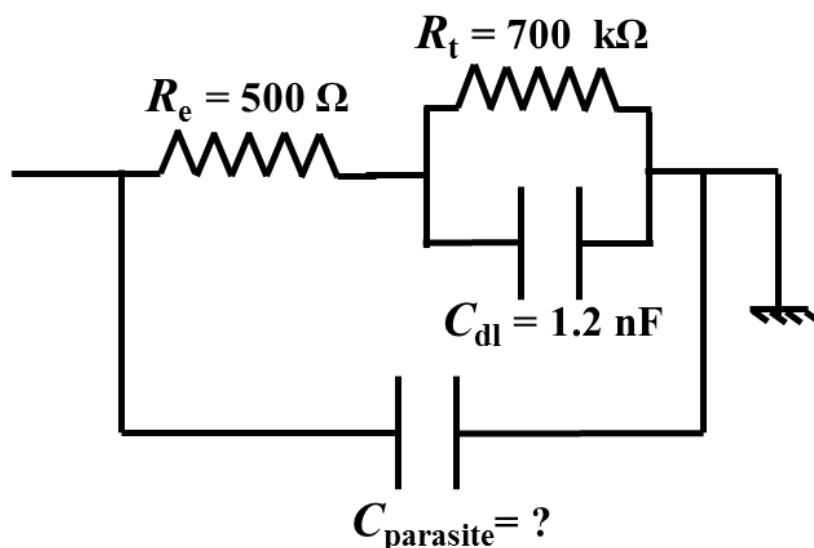


Figure III.19 : Schéma montrant l'emplacement de la capacité parasite des câbles dans le circuit équivalent du système électrochimique.

En pratique, ce problème peut être minimisé en utilisant les mêmes câbles coaxiaux lors du calibrage de l'appareil et de la mesure du bruit, compensant ainsi l'effet de cette capacité. Le module de l'impédance à 100 kHz devient alors égal à 1340 Ω , valeur estimée acceptable pour la suite de nos études.

Il est important de signaler que le module de cette impédance à 100 kHz mesuré par le GAMRY est de 1400 Ω , ce qui montre que ce potentiostat et ses câbles de connexion ont une capacité parasite négligeable à une fréquence de 100 kHz. Un travail est donc envisagé pour améliorer la connectique dans la mesure du bruit électrochimique.

RÉFÉRENCES

- [III-1] G. J. Brug, A. L. G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J. H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, Journal of Electroanalytical Chemistry 176 (1984) 275–295.
- [III-2] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes (1993) 234.
- [III-3] H. Fricke, *The theory of electrolytic polarization*, Philo. Mag. 14 (1932) 310–318.
- [III-4] P. Zoltowski, *On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behavior*, Journal of Electroanalytical Chemistry 443 (1998) 149–154.
- [III-5] B. A. Boukamp, M. W. den Otter, H. J. M. Bouwmeester, *Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis*. Journal of Solid State Electrochemistry 8 (2004) 592–598.
- [III-6] A. T. Tran, *Mesure des fluctuations de l'impédance d'un système électrochimique. Application du dégagement gazeux sur électrode en milieu liquide*, Thèse de doctortat de l'université Pierre et Marie Curie (2011).
- [III-7] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Sahar, *Investigation of water electrolysis by spectral analysis, I. Influence of the current density*, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 683–696.
- [III-8] V. Bouet, J. Fransaer, F. Huet, G. Maurin, J. P. Célis, *Electrochemical resistance noise during composite plating*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 436–446.
- [III-9] C. Gabrielli, F. Huet, R. Wiart, J. Zoppas-Ferreira, *Dynamic behaviour of an electrolyzer with a two-phase solid-liquid electrolyte: II. Investigation of elementary phenomena and electrode modeling*, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 1235–1243.
- [III-10] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Real-time measurement of electrolyte resistance fluctuations*, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) L82–L84.

ANNEXE III.1 : ACQUISITION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

Cette annexe, qui présente la manière dont les signaux numériques sont acquis et comment sont calculés les d.s.p. et interspectre des signaux, a été reprise sur le manuscrit de thèse de H. Bouazaze [*].

L'acquisition du signal et son traitement sont effectués par un analyseur de spectre (modèle Maxion de la société Concurrent Computer Corporation) qui dispose d'un convertisseur analogique-numérique à 4 voies d'entrée capable d'échantillonner un signal analogique sur 16 bits à une fréquence d'échantillonnage f_e comprise entre 0.2 et 100 kHz. Les échantillons obtenus sont stockés dans des blocs mémoires de M ($M = 2048$ points pour la plupart des mesures), ce qui correspond à un temps d'acquisition $T = M/f_e$. Pour obtenir la densité spectrale de puissance (d.s.p. ou spectre ou autospectre) d'un signal aléatoire $x(t)$, qui donne pour chaque fréquence l'amplitude (au carré) de la composante sinusoïdale à cette fréquence contenue dans le signal, l'analyseur calcule la transformée de Fourier $X_T(m\Delta f)$ de chaque bloc de données avec un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT pour Fast Fourier Transform) :

$$X_T(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) e^{(-2j\pi M\Delta f n\Delta t)} \quad (\text{III-1-1})$$

où m est un nombre entier compris entre 0 et $M/2$, Δt l'intervalle de temps entre deux échantillons ($\Delta t = 1/f_e = T/M$) et Δf la résolution en fréquence ($\Delta f = f_e/M$). La d.s.p. élémentaire, c'est à dire correspondant à un seul bloc de données de durée T , du signal $x(t)$ est donnée par la relation :

$$\Psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} |X_T(m\Delta f)|^2 \quad (\text{III-1-2})$$

où le facteur 2 permet de prendre en compte l'influence des fréquences négatives. En pratique, pour améliorer la précision de la mesure, la d.s.p. est calculée en moyennant N d.s.p. élémentaires obtenues à partir de N blocs d'enregistrement successifs du signal $x(t)$:

$$\Psi_x(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_{T,i}(m\Delta f)|^2 \quad (\text{III-1-3})$$

[*] H. Bouazaze, Etude du comportement stochastique de systèmes diphasiques par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (2005).

si l'on écarte la fréquence 0 qui correspond à la composante continue du signal, la d.s.p. est définie pour $M/2$ fréquences réparties linéairement entre $\Delta f = f_e/M$ et la fréquence maximale = $f_e/2$. Mais à cause du filtre passe-bas en amont du convertisseur analogique-numérique, qui permet d'éviter tout repliement de spectre et dont la fréquence de coupure est réglée à $\frac{2}{3} f_{max}$, la gamme de fréquence réelle est $[\Delta f, \frac{2}{3} f_{max}]$.

Lorsque deux voies de mesure (sorties $x(t)$ et $y(t)$) sont simultanément échantillonnées, l'analyseur calcule systématiquement les d.s.p. (autospectres) des deux signaux de sortie suivant la relation I-13 ainsi que la d.s.p. croisée (interspectre) des deux voies suivant la relation suivante :

$$\Psi_{xy}(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_{T,i}(m\Delta f) X_{T,i}^*(m\Delta f) \quad (\text{III-1-4})$$

où le symbole * désigne la quantité complexe conjuguée.

L'erreur relative sur la d.s.p. mesurée est liée à la durée finie de l'acquisition du signal ; lorsque la d.s.p. est moyennée sur N d.s.p. élémentaires, l'erreur relative est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{III-1-5})$$

Cette erreur est donc identique pour toutes les fréquences analysées.

Le tableau suivant donne la fréquence minimum d'analyse $f_{min} = \Delta f$, la durée totale d'acquisition NT et l'erreur relative sur la d.s.p. mesurée, pour une fréquence f_{max} et un nombre N d'acquisitions donnés et correspondant aux valeurs utilisées la plupart du temps dans ce travail. Rappelons que les blocs d'acquisition contiennent $M = 2048$ points.

f_{max} (Hz)	0,5	5	10	50	100	500	1000	5000
N	20	20	15	20	15	20	15	20
f_{min} (mHz)	0,49	4,9	9,8	48,8	97,7	488	976	4882
durée d'acquisition NT (s)	40 960	4096	1536	410	154	41	15,4	4,1
erreur relative sur la d.s.p. (%)	22	22	26	22	26	22	26	22

Tableau III-1-1. Fréquence minimum d'analyse, durée totale d'acquisition et erreur relative sur la d.s.p. en fonction de la fréquence maximale d'analyse et du nombre d'acquisition.

CHAPITRE

IV

SIMULATION

NUMERIQUE



IV. SIMULATION NUMERIQUE

L'objectif de ce chapitre est d'une part de faire une simulation des systèmes électrochimiques étudiés permettant de faire varier les différents paramètres ayant une influence sur la résistance d'électrolyte et d'autre part, de montrer la faisabilité d'élaborer un modèle représentant l'influence de la présence des particules dans un électrolyte sur l'impédance et la résistance d'électrolyte.

La résolution analytique des problèmes ne peut se faire que dans un nombre de cas très limité. Numériquement, il est possible de simplifier un problème donné en imposant les équations en un nombre limité de points. Cela conduit à une solution approchée du problème réel. Il existe plusieurs méthodes comme la méthode des différences finies, la méthode des équations intégrales aux frontières et la méthode des éléments finis. Ces méthodes se basent sur le fait de diviser la structure en morceaux appelés éléments, le résultat se nommant maillage. Des points particuliers apparaissent aux intersections des éléments (nœuds). La solution du problème dépend de la taille des mailles (éléments) et plus la taille des mailles diminue, plus la solution du problème est proche de celle du problème continu.

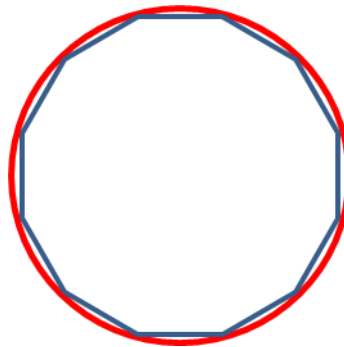


Figure IV.1 : Exemple expliquant le principe de la méthode des éléments finis : une approche pour calculer le périmètre d'un cercle peut se faire en calculant le périmètre d'un polygone à n côtés (éléments), pourvu que n soit suffisamment grand. Il suffit alors de connaître la longueur d'un segment de droite, problème beaucoup plus simple que celui de la longueur d'un arc de cercle. Plus n grand, plus la solution est précise.

La méthode utilisée dans ces travaux est celle des éléments finis qui est la plus largement répandue grâce à sa simplicité croissante de mise en œuvre, ainsi que sa base mathématique qui permet de prévoir jusqu'à un certain point la précision de l'approximation et même d'améliorer cette précision, via les méthodes adaptatives. Elle est maintenant

reconnue comme l'une des principales méthodes de résolution des équations aux dérivées partielles (EDP) dans des géométries quelconques, que ce soit en dimension un, deux ou trois.

Les applications sont très nombreuses et variées. Les ingénieurs de diverses disciplines utilisent les éléments finis, que ce soit en mécanique des fluides ou des solides, mais aussi pour les problèmes thermiques, électromagnétiques, chimiques, etc. De plus, le développement de l'informatique et des logiciels a facilité l'accès à la simulation et à la modélisation par les éléments finis. Il est important d'ajouter qu'une bonne compréhension des équations mathématiques employées dans la simulation permet d'estimer l'erreur du modèle numérique par rapport à la solution exacte.

IV.1. PRESENTATION DU MODELE UTILISE

Dans ces travaux, COMSOL Multiphysics 4.1 a été utilisé pour les simulations numériques. Etant donné que nous nous intéressons aux fluctuations de la résistance d'électrolyte ainsi qu'aux mesures d'impédance, un modèle électrique basé sur les équations de Maxwell a été développé en 3D. Une description du modèle utilisé sera présentée dans ce sous-chapitre.

IV.1.1. EQUATIONS DE MAXWELL

Dans les milieux continus, les phénomènes électromagnétiques sont décrits par quatre fonctions qui dépendent du temps et des coordonnées d'espace : le champ électrique \vec{E} , l'induction magnétique \vec{B} , le champ magnétique \vec{H} et le déplacement électrique \vec{D} . Les fonctions électromagnétiques sont régies par les équations de Maxwell (système d'unité SI) :

$$\text{div } \vec{D} = \rho_{\text{ch}}, \text{ équation de Maxwell-Gauss} \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{rot } \vec{H} - \partial_t \vec{D} = \vec{J}, \text{ équation de Maxwell-Ampère} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{rot } \vec{E} + \partial_t \vec{B} = \vec{0}, \text{ équation de Maxwell-Faraday} \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{div } \vec{B} = 0, \text{ absence de monopôle magnétique} \quad (\text{IV.4})$$

où ρ_{ch} est la densité volumique de charges électriques dans le milieu, J est la densité de courant qui est non nulle dès qu'il y a un courant électrique.

Le déplacement électrique est en relation avec le champ électrique exprimé par l'équation :

$$\vec{D}' = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (IV.5)$$

où $\varepsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du milieu. Le champ électrique représente le gradient du potentiel appliqué à un milieu diélectrique et peut s'écrire :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t} = -\overrightarrow{\text{grad}} V \quad (IV.6)$$

Dans le cas d'un faible couplage entre \vec{E} et \vec{B} , l'expression de la densité de courant dans l'équation (IV.2), devient alors :

$$J = \vec{J}_i + \vec{J}_e + \partial_t \vec{D}' \quad (IV.7)$$

avec

$$\vec{J}_i = \kappa (-\overrightarrow{\text{grad}} V + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (IV.8)$$

où \vec{J}_e est la densité de courant externe (égale à zéro dans notre cas), \vec{J}_i est la densité de courant généré par le champ électrique, κ est la conductivité électrique statique (en S.m^{-1}), \vec{v} est la vitesse de l'ensemble de mouvement des charges. Si on néglige le champ magnétique dans l'équation précédente, elle devient :

$$\vec{J}_i = \kappa (-\overrightarrow{\text{grad}} V) = \kappa \vec{E} \quad (IV.9)$$

L'équation (IV.7) donne la résolution, dans le domaine temporel, de la densité de courant lorsqu'un gradient de potentiel est appliqué ; elle devient en appliquant (IV.9) :

$$\vec{J} = \kappa (-\overrightarrow{\text{grad}} V) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \partial_t (-\overrightarrow{\text{grad}} V) \quad (IV.10)$$

et peut s'écrire aussi de la manière suivante lors d'une étude dans le domaine fréquentiel :

$$\vec{J} = \kappa (-\overrightarrow{\text{grad}} V) + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r (-\overrightarrow{\text{grad}} V) \quad (IV.11)$$

or, lorsque le problème est traité à l'état stationnaire, l'équation (IV.7) devient :

$$\vec{J} = \kappa (-\overrightarrow{\text{grad}} V) \quad (IV.12)$$

La densité de courant a été calculée à l'état stationnaire lorsque la simulation portait sur le calcul de la résistance d'électrolyte et dans le domaine fréquentiel lorsque la simulation portait sur le calcul de l'impédance.

IV.1.2. CONDITIONS INITIALES ET CONDITIONS AUX LIMITES

Après avoir choisi une géométrie correspondant au système électrochimique que l'on souhaite étudier, les propriétés physiques des matériaux, à savoir la conductivité électrique et la permittivité relative, doivent être définies. La valeur de la permittivité relative n'est pas nécessaire lors des simulations en état stationnaire.

Les conditions initiales sont la conservation du courant dans la géométrie et la définition d'un potentiel à $t = 0$ s ($V = V_0 = 0$).

Les conditions aux limites concernent :

- l'isolation électrique : $-\vec{n} \cdot \vec{J} = 0$ (\vec{n} étant la normale à la surface) ; cette condition définit les frontières de la géométrie à travers lesquelles aucun courant électrique ne passe. Cela implique aussi la discontinuité du potentiel sur ces frontières.
- le potentiel électrique appliqué qui correspond au potentiel fourni et définit le champ électrique dans le domaine. Ce potentiel s'applique aux frontières qui sont considérées comme des surfaces d'électrode. Sa valeur (non nulle) ne joue aucun rôle dans nos simulations car nous nous intéressons au rapport V/I qui représente l'impédance ou la résistance d'électrolyte suivant les cas.
- l'impédance distribuée : lorsqu'une couche spécifique est présente à la surface de l'électrode, la condition aux limites s'écrit selon l'équation suivante :

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = \frac{1}{\rho_s} (V - V_{\text{ref}}) \quad (\text{IV.13})$$

où \vec{J} représente la densité de courant, V et V_{ref} désignent le potentiel au-dessus et en dessous de la couche respectivement et l'impédance prend en compte la résistivité de la couche (ρ_s) et donc l'effet capacitif à cette interface. Cette condition sera utilisée lors de la modélisation de la double couche de la surface des électrodes (voir équation IV.15).

IV.1.3. MAILLAGE

Pour effectuer des calculs sur une géométrie, il est nécessaire de la mailler, autrement dit de la discrétiser dans le domaine continu par des éléments proportionnés, finis et bien définis tout en respectant les dimensions et les formes de la géométrie bien sûr, mais aussi les échelles de longueur des phénomènes physiques mis en jeu. Son objectif consiste à simplifier le système étudié par un modèle représentatif. L'application de maillages ne se réduit pas seulement à la simulation et à la modélisation mais elle est aussi utilisée dans divers domaines tels que l'architecture [IV-1], la visualisation [IV-2] et l'animation [IV-3].

Il est de toute évidence plus difficile de concevoir un maillage en trois dimensions (3D). En effet, découper un domaine de forme quelconque en sous-domaines de formes géométriques simples n'est pas une mince tâche. La précision de la solution obtenue par la simulation numérique dépend fortement de la qualité du maillage utilisé en termes de forme de ses éléments, ainsi que de la capacité du maillage à approximer les frontières du domaine. Un bon moyen pour obtenir une bonne approximation de la solution est de raffiner localement le maillage près des arêtes et des coins.

Etant donné qu'il n'existe pas de plan de symétrie dans nos problèmes, les simulations ont été effectuées en 3D. Le maillage a donc été choisi en forme de tétraèdres.

Lors de la réalisation d'un maillage par Comsol, il est nécessaire de définir les paramètres suivants :

- la taille maximale d'élément qui désigne la taille la plus grande que le logiciel peut créer dans la géométrie ; ce paramètre a une grande influence sur la précision de la solution.
- la taille minimale d'élément qui représente la taille de la plus petite maille à créer dans la géométrie ; ce paramètre sert à limiter le nombre de mailles à créer et par conséquent à diminuer le temps de calcul.
- le taux de croissance d'élément maximum (≥ 1) qui indique le taux de développement de la taille des éléments allant d'une région à petits éléments à une région à grands éléments. Un taux de croissance de 1,3 a été choisi pour toutes nos simulations.

- la résolution de la courbure qui détermine la taille des éléments de frontière par rapport à la courbure des frontières de la géométrie. Le rayon de courbure multiplié par sa résolution donne ainsi la taille de l'élément maximal autorisé le long de la frontière. Une petite valeur de cette résolution donne alors un maillage plus fin le long des frontières courbées. Une valeur de 0,2 a été utilisée dans les simulations décrites dans ce chapitre.
- la résolution des régions étroites qui permet de contrôler le nombre de couches d'éléments qui sont créées dans des régions étroites. Plus sa valeur est élevée, plus le maillage résultant dans les régions étroites est fin. Une résolution de 0,7 a été choisie pour nos simulations.

Ces paramètres peuvent être modifiés dans la même géométrie afin d'optimiser la solution dans un temps de calcul réduit.

IV.1.4. CHOIX DU SOLVEUR

La résolution des équations différentielles utilisées dans la simulation numérique se fait à l'aide d'un solveur. Comsol en propose plusieurs types tels que la méthode du gradient conjugué (COCG), la méthode du résidu biconjugué (BICGCR), la méthode de l'erreur minimale (SQMR), la méthode du gradient conjugué carré et la méthode du gradient biconjugué stabilisé (BiCGStab). La différence entre ces solveurs est principalement la vitesse de convergence de la solution. Cette vitesse est aussi influencée, lors de la résolution des équations de Maxwell, par la méthode de résolution elle-même, à savoir directe ou itérative [IV-4].

La résolution par une méthode directe se base sur le calcul de la matrice d'éléments finis en une seule étape. Cela conduit, pour des nombres élevés d'éléments, à obtenir une matrice volumineuse. En revanche, une méthode itérative se base sur le choix d'un point initial considéré comme une première ébauche de solution, ensuite la méthode procède par itérations au cours desquelles elle détermine une succession de solutions approximatives raffinées qui se rapprochent graduellement de la solution cherchée.

Les méthodes itératives se substituent avantageusement à la méthode directe lorsque le problème comprend un grand nombre de variables, car les solutions successives limitent la

propagation des erreurs. Par contre, la question de la vitesse de convergence (ou encore d'une éventuelle divergence) reste cruciale.

M. Duruflée [IV-5] et H.V. Der Vorst [IV-6] ont montré que le solveur « BiCGStab », méthode itérative, est le plus avantageux lors d'une résolution des équations de Maxwell en 3D avec des matrices non-symétriques. Notre choix de solveur a donc été fait en se basant sur leurs travaux.

IV.2. TESTS PRELIMINAIRES POUR VALIDER LE MODELE DEVELOPPE

Une fois le modèle construit, il est important de le tester en simulant des systèmes connus au préalable. Ce sous-chapitre décrit trois tests préliminaires ayant été réalisés afin de valider le modèle utilisé dans la simulation de nos travaux.

IV.2.1. MODELISATION D'UNE EQUATION THEORIQUE

Pour commencer nous avons validé notre modèle en vérifiant s'il satisfaisait à la relation théorique qui donne la valeur de la résistance de l'électrolyte entre deux électrodes disposées face à face lorsque les lignes de courant traversant l'électrolyte sont rectilignes :

$$R_e = l / (\kappa \cdot S) \quad (\text{IV.14})$$

où l , κ et S sont, respectivement, la distance entre les électrodes, la conductivité de l'électrolyte et la surface d'électrode.

Pour obtenir des lignes de courant rectilignes, chacune de deux électrodes doit occuper toute la surface de la frontière de façon à avoir la totalité de deux frontières face à face. Pour faire cela, un cube ($l = w = h = 1$ m) a été utilisé comme géométrie (figure IV.2). Deux côtés face à face ont été choisis comme électrodes. Une différence de potentiel $V_{\text{ref}} = 30$ mV a été appliquée sur les électrodes en imposant 30 mV sur l'électrode qui est considérée comme ET, le potentiel appliqué sur la deuxième, la CE, étant égale à zéro. La condition aux limites « isolation électrique » a été imposée aux autres côtés.

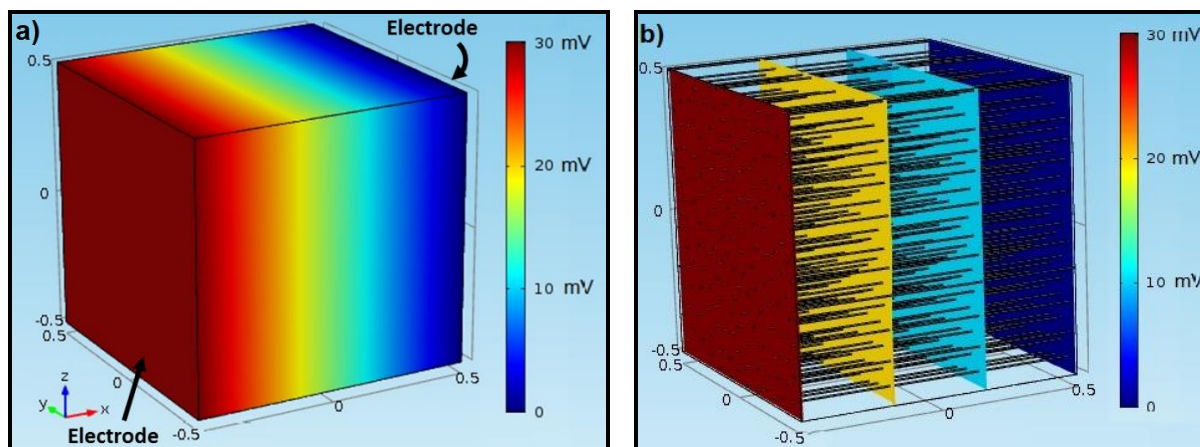


Figure IV.2 : (a) Champ de potentiel lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes face à face et (b) lignes de courant rectilignes.

La simulation a été réalisée à l'état stationnaire en choisissant une conductivité de l'électrolyte de 10 S/m. La taille maximale des mailles était de l'ordre 1 mm. L'intégrale sur la surface de l'ET de la densité de courant simulée donne la valeur du courant, I , traversant le milieu entre les deux électrodes. La résistance d'électrolyte est alors déterminée par le rapport V_{ref} / I . Sa valeur égale à 0,1 Ω pour cette simulation et correspond tout à fait à celle calculée par l'équation (IV.14).

IV.2.2. SIMULATION DE L'IMPEDANCE D'UN CIRCUIT $R_e + (R_t // C_{dl})$

Cette simulation a pour but de valider la condition aux limites concernant l'existence d'une double couche électrochimique à la surface des électrodes. Le modèle précédent a été aussi utilisé en ajoutant une impédance distribuée à la frontière correspondante à l'ET. Cette condition (équation IV.13) nécessite une détermination des variables V_{ref} et ρ_s . La valeur de V_{ref} a été choisie égale à celle du potentiel appliqué à la surface de l'électrode à la masse (0 V) tandis que celle de la résistivité de surface ρ_s a été déterminée par l'équation suivante :

$$\rho_s = [R_t / (1 + j \omega C_{dl} R_t)] * S \quad (\text{IV.15})$$

où S est la surface d'électrode de 1 m², $R_t = 1500 \Omega$, $C_{dl} = 1 \mu\text{F}$. En effet, cette équation représente l'impédance résultante de la double couche ($R_t // C_{dl}$) formée à la surface d'une électrode. La conductivité du milieu a été déterminée de façon à correspondre à la valeur de R_e prise dans le circuit de la Figure IV.3. Sa valeur a donc été choisie égale à 0,1 S/m pour une distance entre les électrodes toujours égale à 1 m.

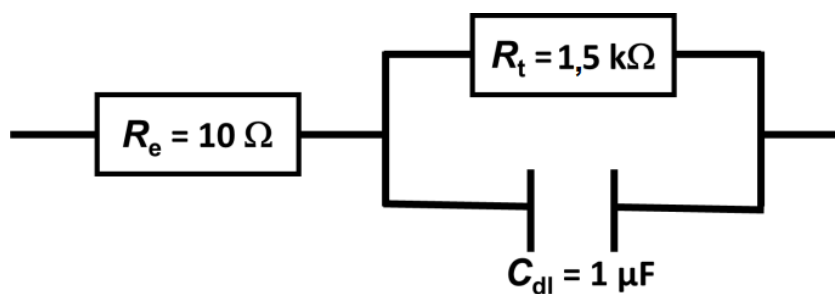


Figure IV.3 : Circuit équivalent d'un système électrochimique correspondant à un transfert de charge pur (valeurs données à titre d'exemple).

Le problème a été résolu dans le domaine fréquentiel en balayant la fréquence de 1 MHz à 1 mHz. La Figure IV.4 montre le diagramme de Nyquist obtenu par cette simulation. Une boucle est observée de 10 à 1510 Ω selon l'axe d'abscisse ($\text{Re}Z$). Ces valeurs correspondent tout à fait aux valeurs respectives de R_e et $(R_e + R_t)$ attendues, de même que la valeur de la fréquence au sommet de la boucle ($1/2\pi R_t C_{dl} = 100 \text{ Hz}$), ce qui permet de valider le modèle utilisé pour simuler des mesures d'impédance.

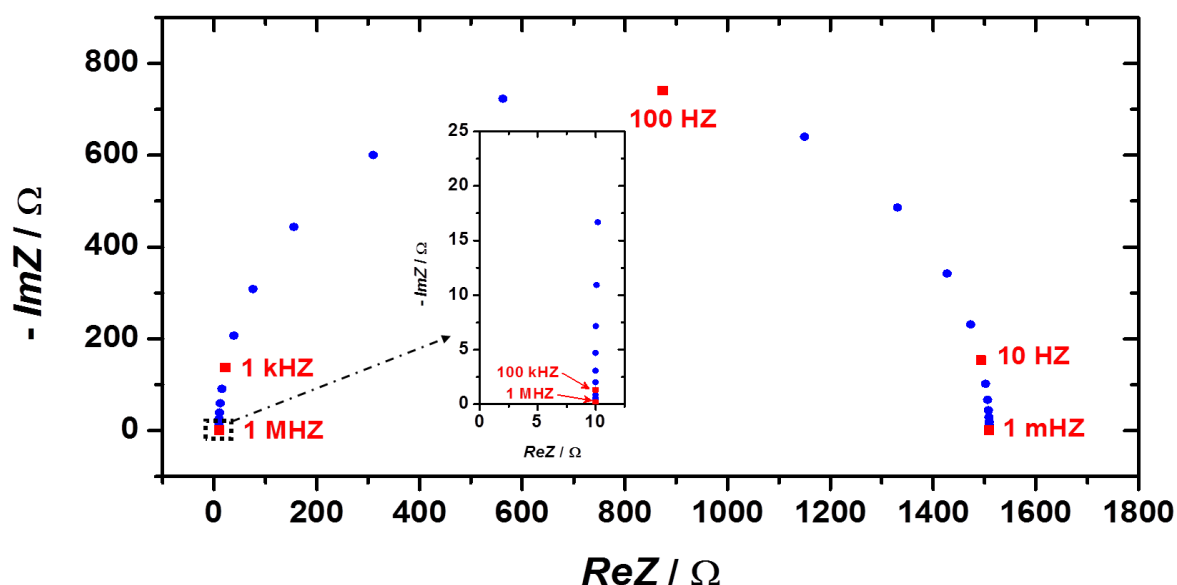


Figure IV.4 : Diagramme de Nyquist de l'impédance simulée du circuit de la figure précédente. La boucle coupe l'axe des abscisses à 1 MHz et à 1 mHz pour des valeurs respectives de 10 et 1510 Ω .

L'intérêt majeur de cette simulation sera par la suite la possibilité de déterminer la fréquence avec laquelle l'effet de la double couche peut être négligeable dans les systèmes électrochimiques.

IV.2.3. MODELISATION DES FLUCTUATIONS DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE INDUITES PAR LA PRESENCE D'UNE SPHERE ISOLANTE A LA SURFACE D'UNE ELECTRODE A DISQUE

Suite aux tests préliminaires précédents permettant de montrer que le modèle utilisé ne contient pas d'erreur, un troisième test a été réalisé afin de renforcer la validation de notre modèle en simulant un problème électrochimique concret. Les travaux réalisés pendant la thèse d'H. Bouazaze [IV-7] sur le calcul, par la méthode de la collocation mathématique, de l'influence sur la résistance d'électrolyte de la présence d'une sphère à la surface d'une électrode à disque, ont été repris avec notre méthode de simulation par éléments finis.

La géométrie considérée (figure IV.5) consiste en un cylindre de 210 mm de diamètre et 65 mm de hauteur, qui représente le cristalliseur dans lequel l'expérience a été réalisée par H. Bouazaze, et une électrode à disque de 10 mm de diamètre positionnée au centre de la base du cylindre, qui représente l'électrode de travail. Une conductivité de 1,446 S/m a été prise pour l'électrolyte et une différence de potentiel de 50 mV a été appliquée entre l'ET et les parois du cylindre qui représentent la contre-électrode de grande taille utilisée pendant l'expérience. La taille maximale des mailles était de 12 mm dans le volume d'électrolyte, 4 mm aux parois (CE) et 0,1 mm à la surface de l'ET.

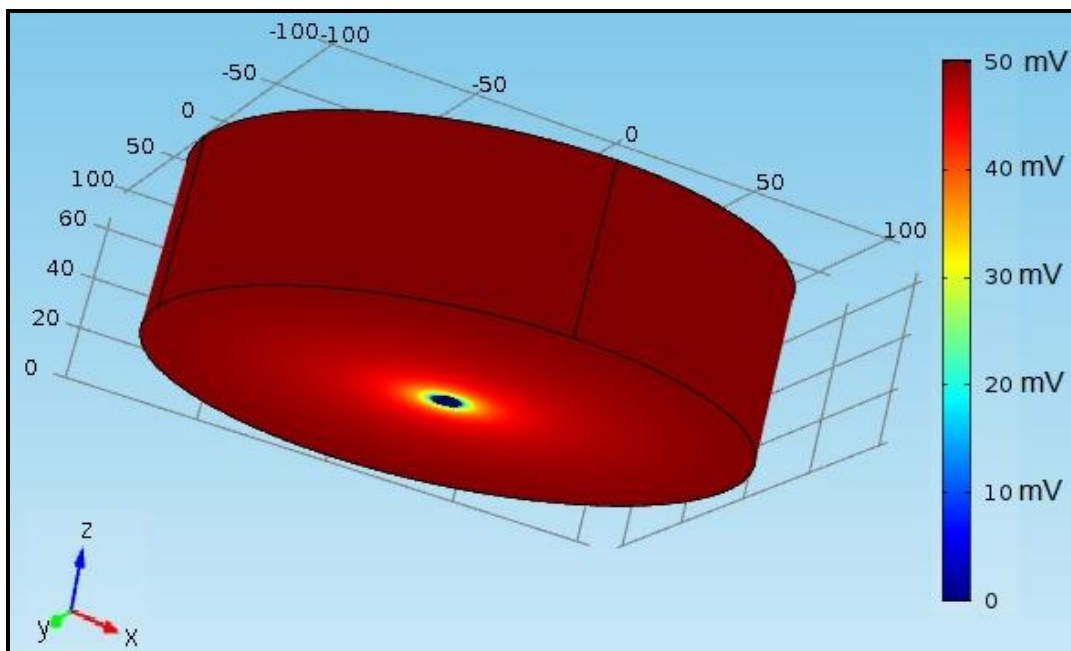


Figure IV.5 : Géométrie de la cellule électrochimique utilisée dans la thèse d'H. Bouazaze. Les lignes de courant dues à la différence de potentiel appliquée entre l'électrode et les parois du cylindre sont à l'intérieur du cylindre rouge.

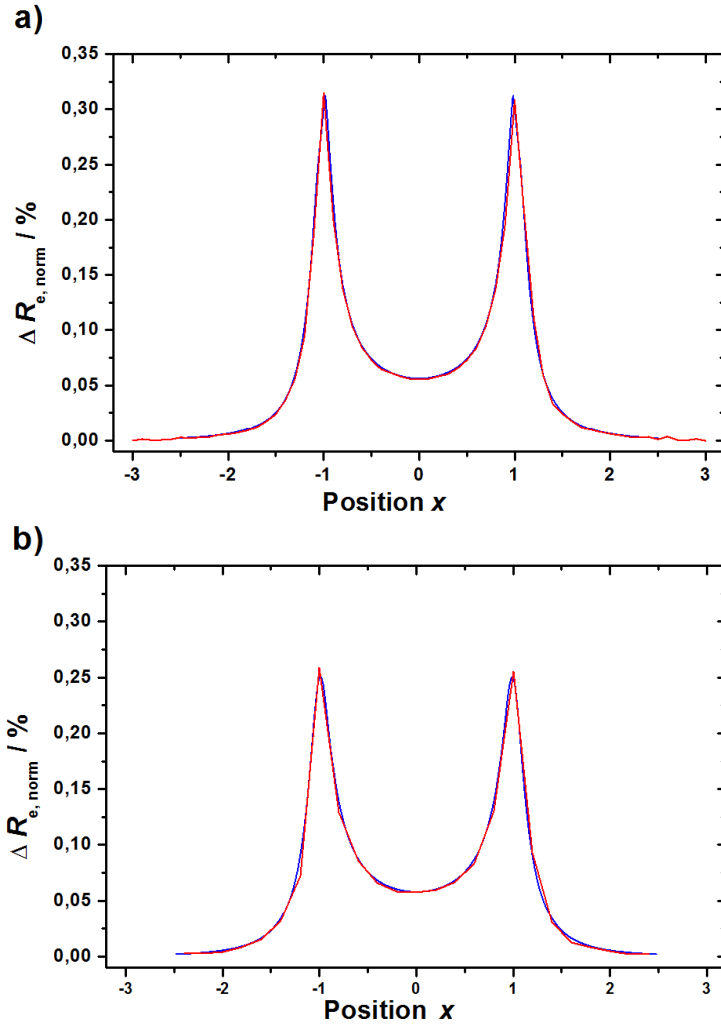


Figure IV.6 : Comparaison entre la simulation (courbe rouge) par éléments finis et par collocation mathématique (courbe bleue) pour calculer la variation de la résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille isolante de diamètre 1 mm posée à la surface de l'électrode (a) et à une hauteur de 0,1 mm de l'électrode (b) lorsque la bille est déplacée le long d'un diamètre de l'électrode. L'axe des abscisses représente la position du centre de la sphère normalisée par le rayon de l'électrode.

Une sphère isolante (conductivité de 10^{-17} S/m) de 1 mm de diamètre a été positionnée près de la surface de l'ET. La bille a été déplacée selon un diamètre de l'électrode (axe x) lorsqu'elle était en contact avec l'ET ($z = 0$) et lorsqu'elle était à une hauteur $z = 0,1$ mm de la surface de l'ET. La valeur de R_e a été calculée pour chaque position de la bille. Ensuite, la variation de la résistance d'électrolyte en présence de la bille a été normalisée en calculant la variation relative de R_e par l'équation suivante :

$$\Delta R_{e, \text{norm}} = \frac{(R_{ep} - R_{ea})}{R_{ea}} \times 100 \quad (\text{IV.16})$$

où R_{ea} et R_{ep} représentent respectivement la résistance d'électrolyte en absence et en présence de la bille proche de la surface de l'ET.

La figure IV.6 permet de comparer les résultats obtenus avec la simulation par éléments finis et avec la méthode de la collocation mathématique dont les résultats correspondaient parfaitement avec les mesures expérimentales de R_e réalisées pendant la thèse d'H. Bouazaze. Les doubles pics (allure de « dos de chameau ») observés proviennent des effets de bord dus à l'écrantage par la bille des lignes de courant qui sont très concentrées aux bords de l'électrode à disque.

Le très bon accord entre les résultats des calculs effectués dans la simulation par éléments finis et par collocation mathématique permet de valider le modèle utilisé dans les simulations réalisées au cours de ce travail.

IV.3. SIMULATION DU DISPOSITIF UTILISE POUR LA CARACTERISATION DES BILLES A L'ECHELLE MILLIMETRIQUE

La première étape des travaux expérimentaux de ce travail de thèse a été d'utiliser la technique du bruit électrochimique pour la détection et la caractérisation de billes de taille millimétrique qui sera ensuite appliquée, dans une étape suivante, à la détection et à la caractérisation de particules de taille micrométrique dans un canal microfluidique. La simulation des résultats attendus a été réalisée en parallèle dans les deux cas afin d'étudier les différents paramètres influençant la valeur de la résistance d'électrolyte.

IV.3.1. GEOMETRIE ET MODELE

L'électrolyte est contenu dans un parallélépipède rectangle (dimensions l_x , D et l_z). Deux disques de diamètre d_e représentent les deux électrodes face-à-face (figure IV.7). La distance entre les deux électrodes est notée D (sur l'axe y) et le diamètre de la bille est noté d_p . Les dimensions l_x et l_z sont choisies suffisamment grandes en comparaison de celles de D et d_e pour qu'elles n'aient aucune influence sur le résultat de la simulation (surfaces isolantes éloignées pour les bords du volume d'électrolyte). La taille maximale des mailles a été prise égale à 1 mm dans le volume et affinée à 0,1 mm à la surface des électrodes et sur celle de la bille.

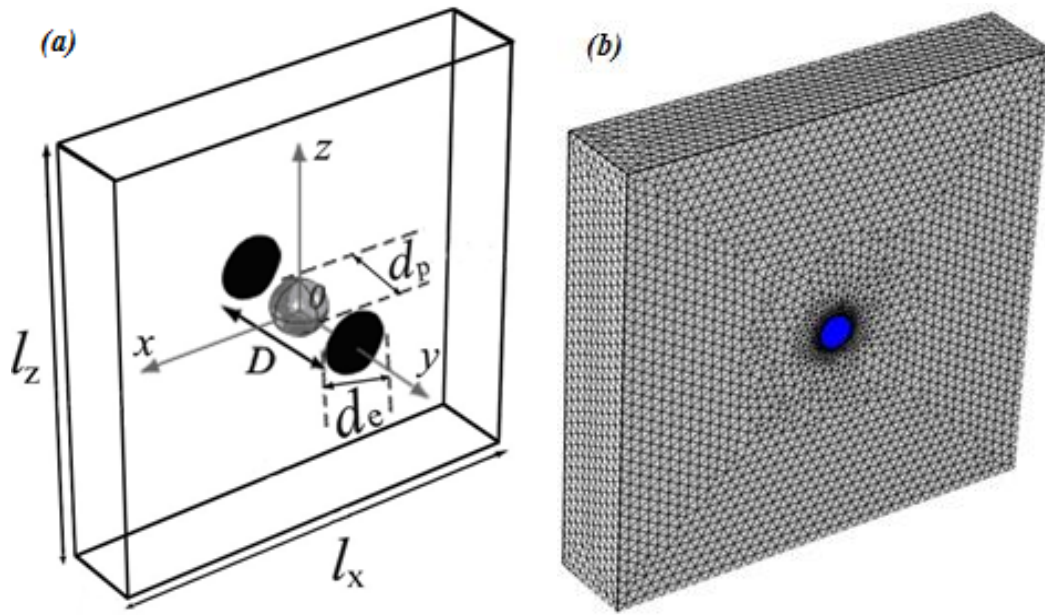


Figure IV.7: Géométrie du modèle utilisé. D est la distance entre les électrodes de diamètre d_e et d_p le diamètre de la bille. l_x , D et l_z représentent le volume du modèle (a); maillage utilisé (b).

La figure IV.8 présente l'allure des lignes de potentiel et de courant obtenues lorsqu'on applique une différence de potentiel de 30 mV entre les deux électrodes. La conductivité du milieu électrolytique (le domaine) est prise égale à 28 S/m, ce qui correspond à celle de l'électrolyte utilisé dans la partie expérimentale.

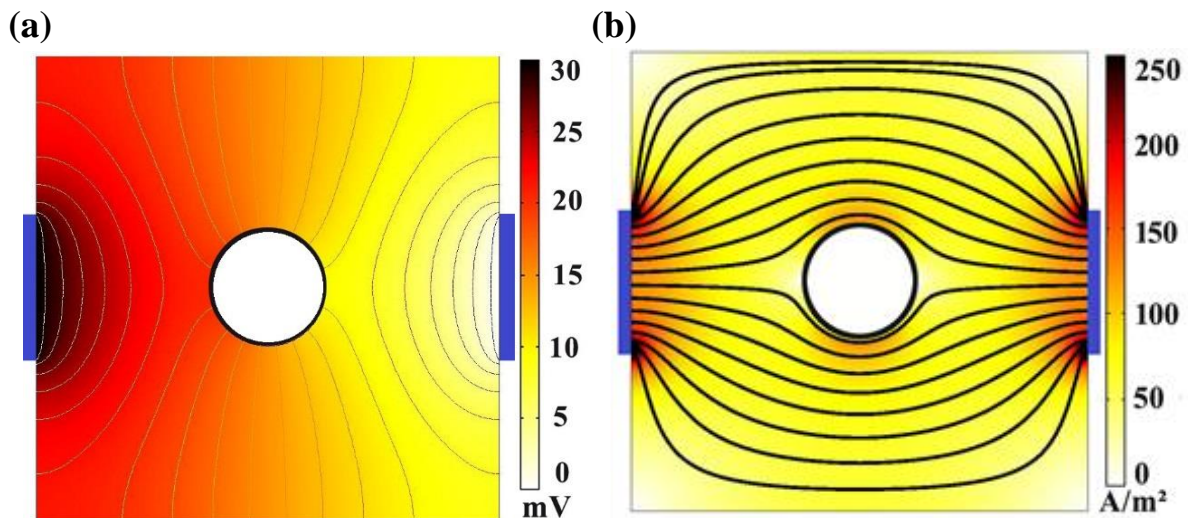


Figure IV.8 : Champs de (a) potentiel et (b) de courant en présence d'une bille isolante entre deux électrodes dans le plan y - z ($x = 0$).

Les valeurs les plus élevées de la densité de courant sont situées sur le pourtour des électrodes à disque à cause des effets de bord mentionnés plus haut. On note également les faibles valeurs de densité de courant à gauche et à droite de la bille isolante, les lignes de courant contournant la bille (figure IV.8b), ce qui provoque une augmentation de la résistance d'électrolyte.

La variation de la résistance d'électrolyte due à la présence de la bille :

$$\Delta R_e = R_{ep} - R_{ea} \quad (IV.17)$$

dépend de six paramètres, à savoir la position du centre (x, y, z) de la bille, le diamètre d_p de la bille, le diamètre d_e de l'électrode et la distance D entre les électrodes. L'influence de ces paramètres est étudiée dans les paragraphes suivants pour voir la possibilité de déterminer la taille des billes sphériques utilisées dans la partie expérimentale à partir des mesures des fluctuations de R_e .

IV.3.2. INFLUENCE DE LA POSITION DE LA BILLE

Pour étudier l'influence de la position de la bille par rapport aux électrodes, les paramètres D et d_e sont fixés à 20 mm et 5 mm respectivement. Ensuite, une bille isolante de 6 mm de diamètre est positionnée à différents endroits sur l'axe vertical z dans le plan $x = y = 0$ (plan vertical au milieu des électrodes). Cela représente pendant les expériences au passage de la bille entre les électrodes. Lorsque la bille descend à vitesse constante, l'axe z représente l'axe des temps à une constante multiplicative près.

Les valeurs de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la bille sont présentées dans la figure IV.9. Comme le problème est symétrique (électrodes en forme de disque), les variations de R_e selon les axes x et z sont identiques. À titre d'exemple, $R_e = 6,3664 \, \Omega$ lorsque $z = 0$ et $x = \pm 5$ mm, ou lorsque $x = 0$ et $z = \pm 5$ mm.

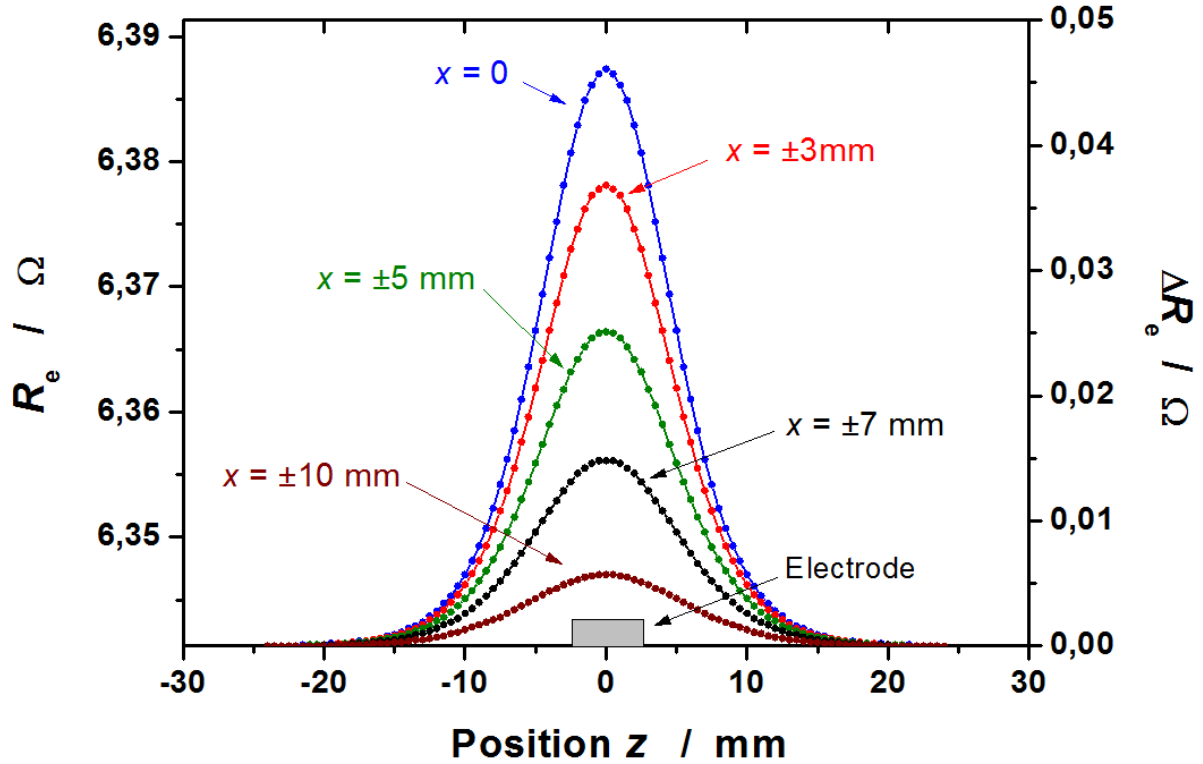


Figure IV.9 : Valeurs de R_e et ΔR_e en fonction de la position de la bille isolante selon l'axe vertical z en $y = 0$ et pour différentes valeurs de x ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm, $d_p = 6$ mm).

Nous pouvons constater que R_e commence à varier bien avant que la bille ne passe devant les électrodes, ce qui peut être expliqué par le fait que les lignes de courant sont perturbées par la présence de la bille en dehors de la zone entre les deux électrodes. Les lignes de courant contournent la bille et la résistance du milieu augmente. La variation maximale de R_e (sommet de la courbe dans la figure IV.9), notée $\Delta R_{e,\max}$, est observée quand la bille se trouve sur l'axe des électrodes, ce qui est tout à fait logique car c'est bien à cette position que la bille isolante perturbe le plus les lignes de courant. Par conséquent, la courbe est symétrique par rapport à l'origine O sur l'axe vertical z . Il faut noter que la variation $\Delta R_{e,\max}$, due à la présence de la bille, est faible ($\Delta R_{e,\max} = 46,1$ mΩ), même si le diamètre d_p est légèrement plus grand que d_e , ce qui donne une variation relative de l'ordre de 0,73 % selon l'équation (IV.16).

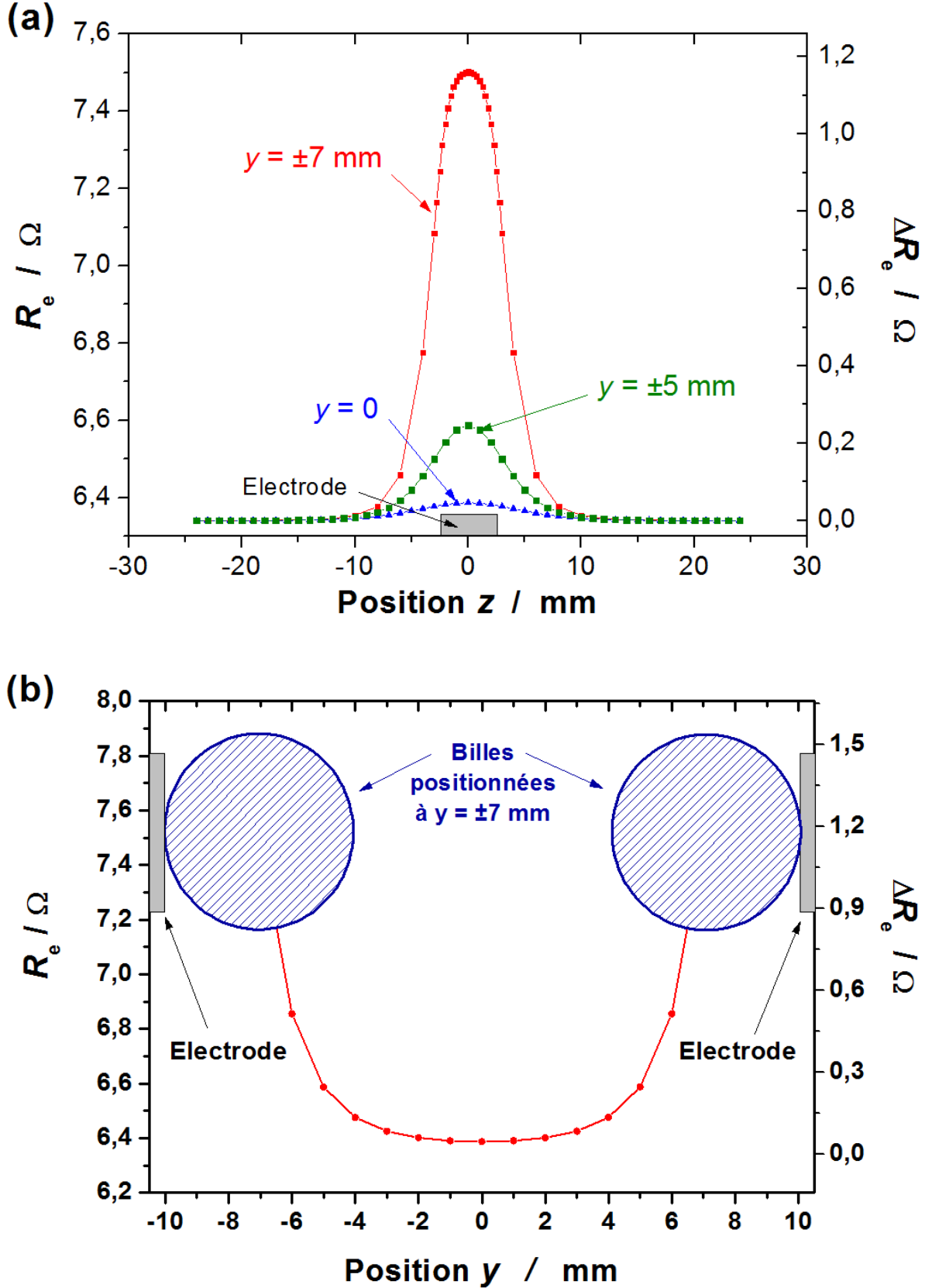


Figure IV.10 : Valeurs de R_e et ΔR_e en fonction de la position de la bille sur l'axe y : balayage suivant l'axe z (plan $x = 0$) (a); balayage suivant l'axe y (plan $x = z = 0$) (b); $d_e = 5 \text{ mm}$, $D = 20 \text{ mm}$, $d_p = 6 \text{ mm}$.

L'influence sur R_e et ΔR_e de la position de la bille sur l'axe y , c'est à dire lorsque la bille se rapproche d'une des électrodes ($y \neq 0$), est présentée dans la figure IV.10. Plus la bille s'approche d'une des électrodes, plus la constriction des lignes de courant est grande. Par conséquent, la valeur la plus élevée de $\Delta R_{e,\max}$ est obtenue lorsque la bille est en contact avec une des électrodes. Il est important de noter que R_e et ΔR_e (en $x = z = 0$) varient énormément pour un léger changement de la position y du centre de la bille dans la zone proche des électrodes ($\Delta R_{e,\max} = 1,16 \Omega$ lorsque $y = \pm 7$ mm contre $0,23 \Omega$ lorsque $y = \pm 5$). A contrario, et comme le montre figure IV.10.b, un palier est obtenu lorsque le centre de la bille est proche de la position $y = 0$: les variations de R_e sont en effet faibles ($\Delta R_e = 53 \text{ m}\Omega \pm 15\%$ lorsque $|y| < 2$ mm).

IV.3.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DE LA BILLE

Un second paramètre ayant une forte influence sur la résistance d'électrolyte est la taille de la bille isolante. Il est étudié lorsque le centre de la bille est positionné au milieu des électrodes (origine O, $x = y = z = 0$) et pour trois distances différentes D entre les électrodes. Les valeurs de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ (calculées par l'équation IV.16) pour des billes de différents diamètres, d_p , sont présentées sur la figure IV.11.

La variation de R_e augmente très vite avec la taille de la bille du fait de l'augmentation de l'effet d'écrantage. Cette variation est de forme exponentielle en fonction de d_p pour les trois distances entre les électrodes étudiées ($D = 10, 15$ et 20 mm). Le point le plus à droite sur les courbes représente le cas où la bille est en contact avec les deux électrodes ($\Delta R_{e,\text{norm}} = 99 \%$, 156% , et 179% pour $D = d_p = 10, 15$ et 20 mm, respectivement). La dépendance analytique de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de la taille de la bille n'est pas triviale. Deux comportements différents peuvent être observés sur ces courbes, le premier lorsque le diamètre de la bille est inférieur à la moitié de la distance entre les électrodes ($d_p < D/2$), le second pour des tailles de bille plus grosses où $\Delta R_{e,\text{norm}}$ augmente plus rapidement avec d_p . Dans le premier cas (billes petites), une loi de puissance permet de décrire les variation $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de d_p :

$$\Delta R_{e,\text{norm}}(d_p) = a d_p^b \quad (\text{IV.18})$$

avec $a = 0,039$, $0,0087$, et $0,0031$ pour $D = 10$, 15 , et 20 mm, respectivement, et $b = 3,05 \pm 0,05$ dans les trois cas, selon l'ajustement linéaire réalisé sur les données de $\log(\Delta R_{e,\text{norm}})$ en fonction de $\log(d_p)$ (coefficients de corrélation linéaire supérieurs à $0,999$). Il faut noter que cette puissance quasiment égale à 3 a déjà été observée lors des études sur la variation de la résistance d'électrolyte induite par une bulle d'air en contact avec une électrode infinie [IV-8] ou avec une électrode à disque [IV-7,IV-9]. Ce résultat est à rapprocher du développement théorique publié par DeBlois et Bean en 1970 [IV-10] et qui repose sur les travaux de Maxwell et Lord Rayleigh selon lesquels la résistivité effective d'une suspension de sphères isolantes de petites tailles dans une solution de résistivité ρ s'écrit, au premier ordre :

$$\rho_{\text{eff}} = \rho \left(1 + \frac{3}{2} \Phi\right) \quad (\text{IV.19})$$

où Φ est la fraction volumique des sphères en suspension. Dans un tube cylindrique de diamètre D et longueur L ($L \gg D$) aux bornes duquel se trouvent deux électrodes, les lignes de courant sont uniformes et la résistance d'électrolyte entre les électrodes s'écrit simplement :

$$R_e = \rho \frac{L}{\pi D^2/4} \quad (\text{IV.20})$$

Si une sphère isolante de diamètre d_p est introduite dans le tube, la fraction du volume occupée par la sphère rapportée au volume total s'écrit :

$$\Phi = \frac{(4/3) \pi (d_p/2)^3}{L \pi D^2/4} = \frac{2d_p^3}{3D^2L} \quad (\text{IV.21})$$

L'augmentation normalisée de résistance due à la présence de la sphère isolante s'écrit alors :

$$\Delta R_{e,\text{norm}} = \frac{R_e(\rho_{\text{eff}}) - R_e(\rho)}{R_e(\rho)} = \frac{3}{2} \Phi = \frac{d_p^3}{D^2L} \quad (\text{IV.22})$$

Cette expression théorique, qui montre une dépendance en d_p^3 , est valable pour un compteur Coulter du type de celui de la figure I.24, où les lignes de courant sont uniformes dans le tube, mais n'est pas généralisable directement au cas où les électrodes sont intégrées dans les parois du tube car les lignes de courant sont fortement non-uniformes (figure IV.8). Néanmoins, il est très vraisemblable que la dépendance en d_p^3 obtenue dans les simulations numériques provient bien d'un effet volumique de la sphère sur la résistance d'électrolyte.

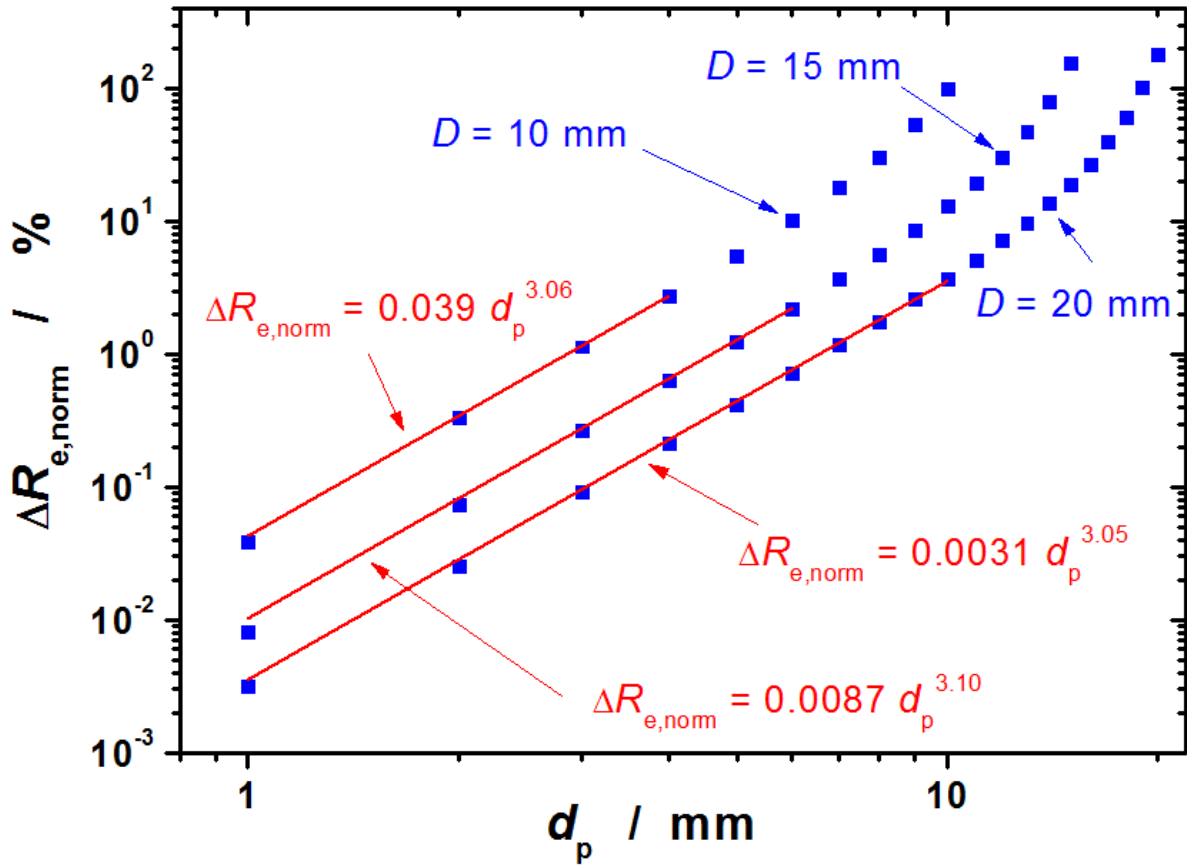


Figure IV.11 : Valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la taille de la bille pour trois distances entre les électrodes ($D = 10, 15$ et 20 mm). Position de la bille au centre des électrodes ($x = y = z = 0$), $d_e = 5$ mm. En rouge, courbes ajustées en utilisant l'équation (IV.18) lorsque d_p est inférieur à $D/2$.

IV.3.4. INFLUENCE DE LA DISTANCE ENTRE LES ELECTRODES

La distance D entre les électrodes est également un paramètre important dont l'influence sur la résistance d'électrolyte est présentée à la figure IV.12 pour des billes de différentes tailles positionnées au centre O des électrodes ainsi que dans le cas sans présence de bille. Lorsque la distance D augmente, les lignes de courant dans l'électrolyte doivent parcourir une distance plus longue, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de R_e . Deux régions distinctes peuvent être mises en évidence dans la figure. Dans la région 1, où le diamètre de la bille est plus petit que le diamètre des électrodes ($d_p < d_e$), les lignes de courant peuvent passer directement d'une électrode à l'autre sans être beaucoup déviées par la bille isolante de sorte que R_e augmente avec D . Au contraire, dans la région 2 ($d_p > d_e$), la constriction des lignes de courant est beaucoup plus forte près des électrodes pour les grosses billes si bien que R_e diminue quand D augmente jusqu'à une valeur proche de $2d_p$, où R_e augmente comme pour les billes petites.

La figure IV.12.b montre les variations de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de D dans des échelles log-log. Dans la région 2, dès que D est plus grand que $2d_p$, une loi de puissance est mise en évidence :

$$\Delta R_{e,\text{norm}}(D) = c D^{-d} \quad (\text{IV.23})$$

avec une puissance d proche de 4. Pour les billes plus petites (région 1), une loi de puissance peut également être mise en évidence mais seulement pour des valeurs de D beaucoup plus grandes que $2d_p$ et avec une puissance d légèrement plus petite que 4. Tous les ajustements effectués dans cette figure l'ont été sur les données de $\log(\Delta R_{e,\text{norm}})$ en fonction de $\log(D)$ avec des coefficients de corrélation linéaire supérieurs à 0,999.

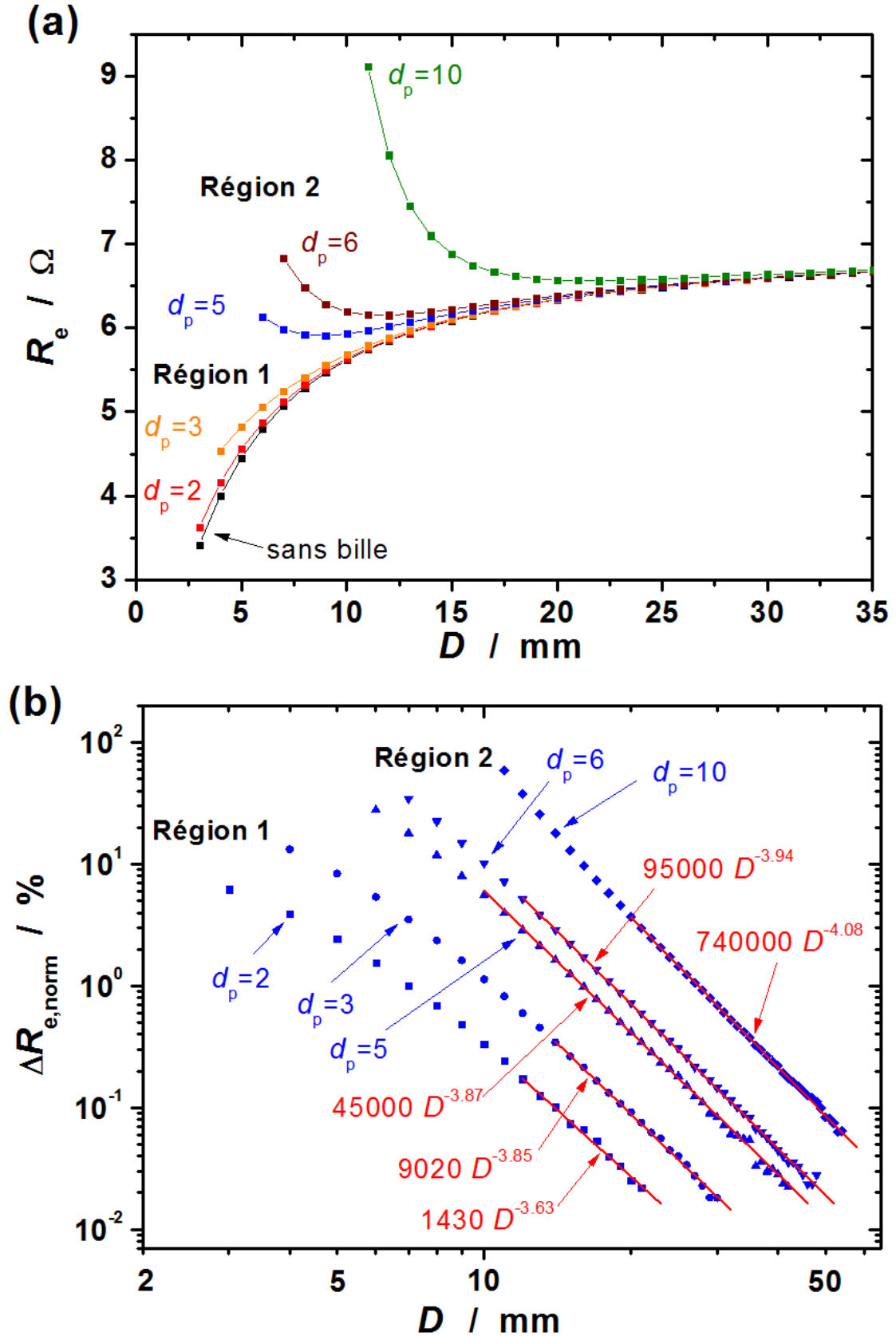


Figure IV.12 : Variations de R_e (a) et de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ (b) en fonction de la distance entre les électrodes pour des billes positionnées au centre des électrodes ($x = y = z = 0$), $d_e = 5$ mm. En rouge, courbes d'ajustement lorsque $d_p < D/2$. Valeurs de D et d_p en mm.

IV.3.5. INFLUENCE DU DIAMETRE DES ELECTRODES

La taille de l'électrode a aussi une influence sur la résistance d'électrolyte comme le montre la figure IV.13 pour une bille de 6 mm de diamètre centrée à l'origine O ($x = y = z = 0$).

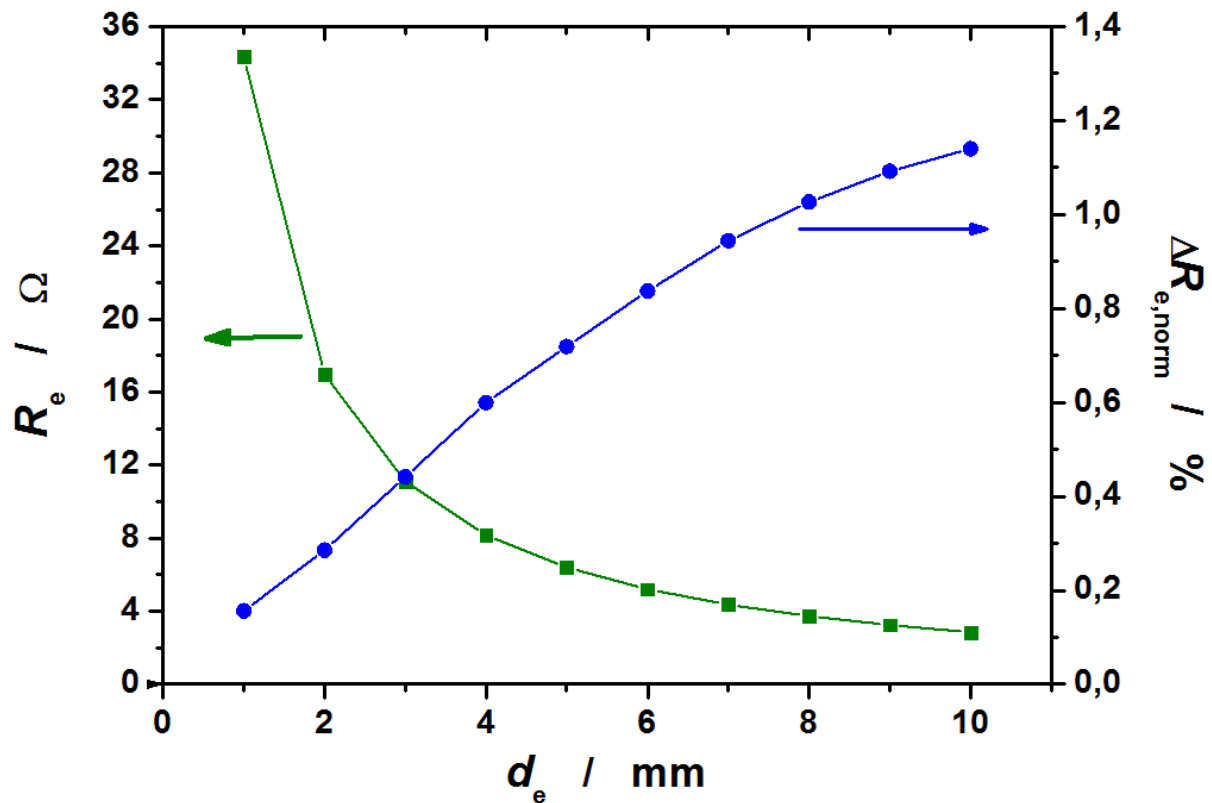


Figure IV.13 : Variations de R_e et de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction du diamètre de l'électrode pour une bille ($d_p = 6$ mm) positionnée en $x = y = z = 0$ ($D = 20$ mm).

Naturellement, plus le diamètre de l'électrode est petit, plus la valeur de la résistance d'électrolyte est grande, ce qui tout à fait logique du fait de la constriction importante des lignes de courant près des électrodes. L'influence de la bille sur $\Delta R_{e,norm}$ est si petite que les valeurs de R_e en présence et en absence de la bille ne peuvent pas être distinguées sur la figure. En revanche, $\Delta R_{e,norm}$ augmente avec le diamètre de l'électrode, ce qui indique que la détection des billes sera plus facile en utilisant des électrodes plus grandes que les billes à détecter.

IV.3.6. METHODE POUR CARACTERISER LA TAILLE DE BILLES

Ainsi qu'il a été démontré, le diamètre des électrodes et la distance entre elles sont des paramètres qui jouent sur les limites de détection des billes. D'un point de vue pratique, ces paramètres doivent être choisis en fonction de la taille des billes cibles à détecter. Une fois ces paramètres fixés, la variation de la résistance d'électrolyte dépend de quatre paramètres, à savoir la position du centre x, y, z et le diamètre d_p de la bille à caractériser. D'après la figure IV.10.b, l'influence de la position y sur ΔR_e n'est pas significative si la bille passe dans le voisinage du milieu du canal entre les électrodes ($y \approx 0$). Cela veut dire qu'en pratique, si l'on force les billes à passer approximativement au centre du canal entre les électrodes, alors $\Delta R_{e, \text{norm}}$ dépend seulement de x, z et d_p .

Pour un diamètre donné de bille, une expression empirique de ΔR_e a pu être déterminée en fonction de z pour $x = 0$ à l'aide du tracé semi-logarithmique de $\Delta R_e(z)$ qui montre une dépendance linéaire entre $\log(\Delta R_e)$ et z pour les fortes valeurs de z . La figure IV.14.a montre que pour $D = 20$ mm et $d_e = 5$ mm, qui sont les valeurs utilisées dans la partie expérimentale, l'expression suivante :

$$\Delta R_e(x=0, z, d_p = 6 \text{ mm}) = \frac{0,0668 + 0,0081|z|}{1 + 0,43851 \times 10^{0,17578|z|}} \quad (z \text{ en mm}) \quad (\text{IV.24})$$

où les paramètres ont été obtenus par ajustement des valeurs de ΔR_e présentées dans la figure IV.9 pour $d_p = 6$ mm, représente parfaitement les valeurs de ΔR_e simulées.

Du fait de la symétrie du problème (électrode en forme de disque) les isovaleurs de ΔR_e sont situées sur un cercle d'équation " $x^2 + z^2 = \text{constante}$ " pour $y = 0$ de sorte que l'expression empirique précédente peut être étendue à toute position (x, z) du centre de la bille en remplaçant $|z| = \sqrt{z^2}$ par $\sqrt{x^2 + z^2}$:

$$\Delta R_e(x, z, d_p = 6 \text{ mm}) = \frac{0,0668 + 0,0081\sqrt{x^2 + z^2}}{1 + 0,43851 \times 10^{0,17578\sqrt{x^2 + z^2}}} \quad (x, z \text{ en mm}) \quad (\text{IV.25})$$

ce qui est confirmé par l'excellent accord dans la figure IV.13.a entre les valeurs de ΔR_e pour $x \neq 0$ et les courbes rouges obtenues avec l'équation (IV.25).

Pour élaborer une expression de ΔR_e contenant la dépendance de d_p , la loi de puissance identifiée dans l'équation IV.18 pour $d_p < D/2$ a été utilisée malgré le fait qu'elle ait été obtenue pour des billes positionnées au centre (origine O). La figure IV.14.b montre un excellent accord entre les valeurs de ΔR_e calculées pour une bille de 3 mm à différentes valeurs de x et z et les courbes rouges obtenues par l'expression suivante avec une puissance de 3,05 pour d_p :

$$\Delta R_e(x, z, d_p) = \frac{0,0668 + 0,0081 \sqrt{x^2 + z^2}}{1 + 0,43851 \times 10^{0,17578 \sqrt{x^2 + z^2}}} \left(\frac{d_p}{6} \right)^{3,05} \quad (x, z, d_p \text{ en mm}) \quad (\text{IV.26})$$

D'un point de vue expérimental, le diamètre des billes doit être déterminé à partir du transitoire expérimental $\Delta R_e(z)$ mesuré lorsqu'elles descendent entre les électrodes selon l'axe vertical z . En supposant toujours que y est proche de 0, l'amplitude $\Delta R_{e,\max}$ du transitoire à $z = 0$, que l'on peut facilement déterminer, dépend de x et de d_p . Un ajustement utilisant l'équation (IV.26) permettrait d'obtenir les deux valeurs de x et d_p mais la détermination de x n'est pas en général intéressante d'un point de vue des applications. Une méthode plus simple consiste à faire passer les billes à une distance x proche de 0 lors de l'expérience. En effet, l'influence de x sur $\Delta R_{e,\max}$ est relativement faible dans ce cas ($|x| < 2$ mm, $\Delta R_{e,\max} = 43,9 \text{ m}\Omega \pm 5\%$ pour $d_p = 6$ mm et $5,4 \text{ m}\Omega \pm 5\%$ pour $d_p = 3$ mm). Par conséquent, d_p peut être déterminé directement par l'expression suivante dérivée de l'équation (IV.26) avec $x = z = 0$:

$$d_p = 16,42 \Delta R_{e,\max}^{0,328} \quad (\Delta R_{e,\max} \text{ en } \Omega, d_p \text{ en mm}) \quad (\text{IV.27})$$

Cette expression sera donc utilisée dans la partie expérimentale.

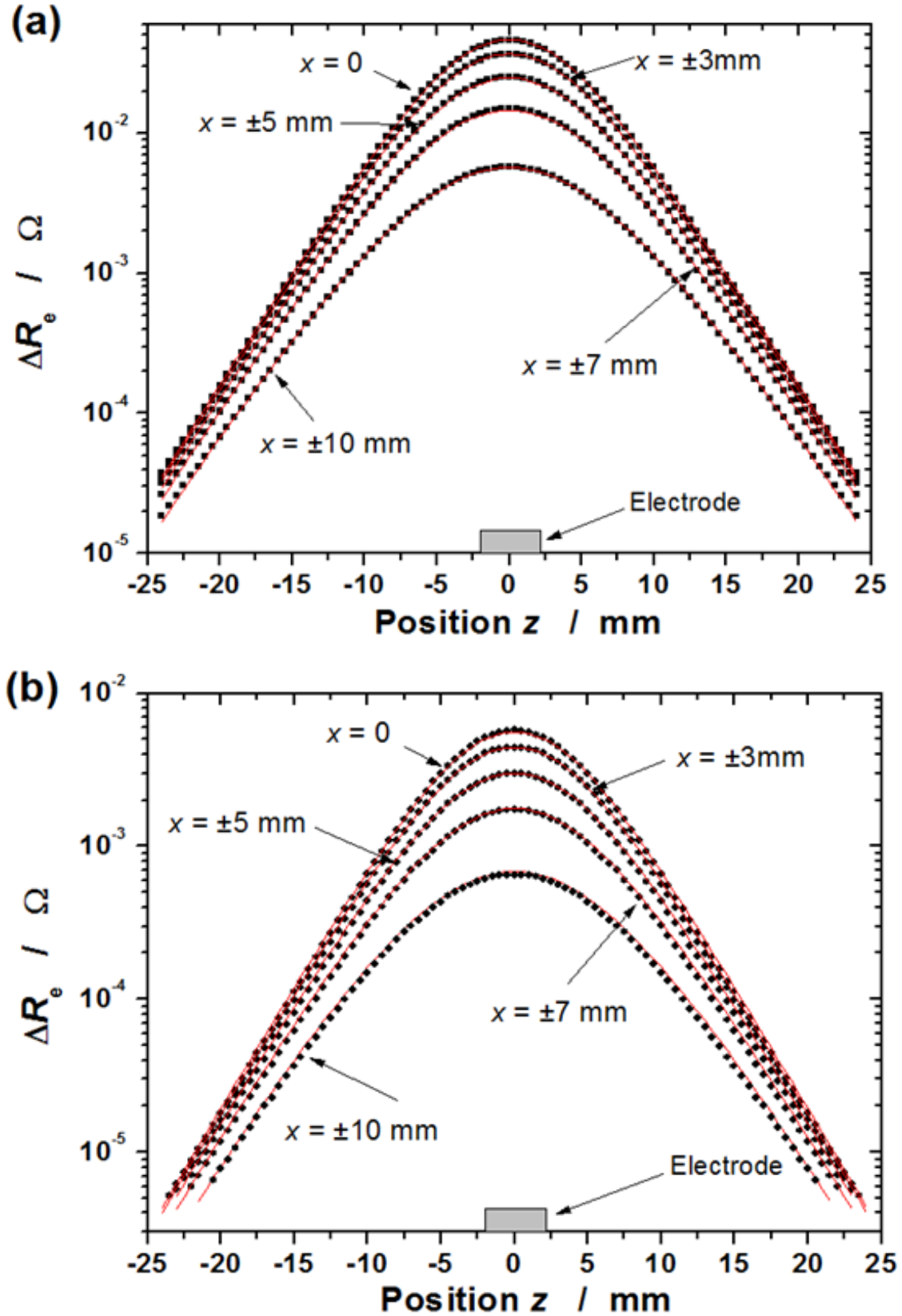


Figure IV.14 : Valeurs de ΔR_e en fonction de la position du centre des billes isolantes selon l'axe vertical Oz pour $y = 0$ et différentes valeurs de x ($d_e = 5 \text{ mm}$, $D = 20 \text{ mm}$): (a) $d_p = 6 \text{ mm}$, courbes rouges obtenues en utilisant l'équation (IV.25), (b) $d_p = 3 \text{ mm}$, courbes rouges obtenue en utilisant l'équation (IV.26).

IV.3.7. CAS DES BILLES TRES CONDUCTRICES

La précédente étude a montré l'influence de la présence d'une bille isolante sur la résistance d'électrolyte. Ce paragraphe étudie l'influence d'une bille davantage conductrice que l'électrolyte lorsqu'elle se présente entre les deux électrodes, ce qui correspondra à l'utilisation de billes métalliques dans la partie expérimentale. La figure IV.15 montre la distribution des lignes de courant pour une bille très conductrice dans la position $x = y = z = 0$ et dans la même géométrie que pour les billes isolantes. On observe que les lignes de courant ne contournent plus la bille mais la traverse.

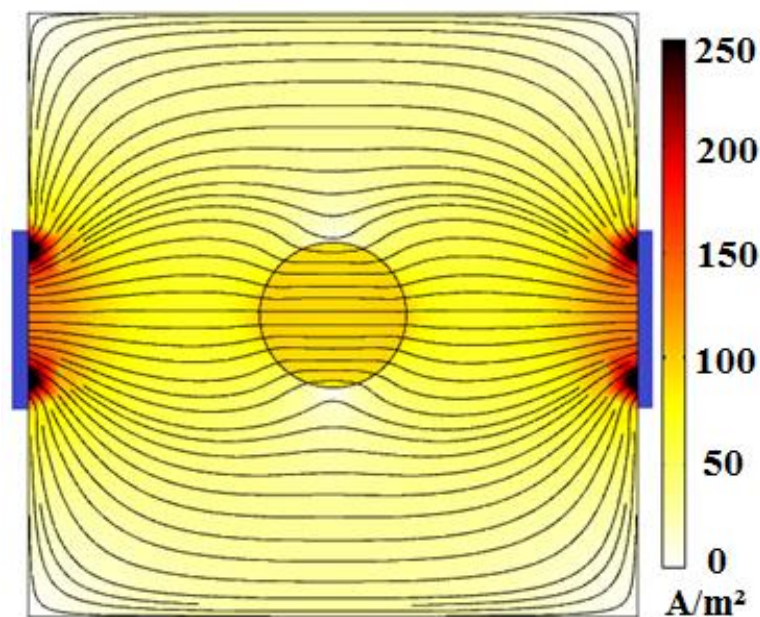


Figure IV.15 : Allure du champ de densité de courant dans le plan y - z ($x = 0$), obtenue lorsqu'une différence de potentiel de 30 mV est appliquée entre les deux électrodes où est positionnée une bille plus conductrice que l'électrolyte de conductivité 28 S/m.

La figure IV.16 représente la variation de la résistance d'électrolyte lorsqu'une bille conductrice de 6 mm de diamètre descend suivant l'axe vertical z dans le plan $x = y = 0$. Le transitoire dans ce cas est dans le sens négatif puisque la présence de la bille très conductrice diminue la résistance d'électrolyte, ce qui est tout à fait logique car les lignes de courant traversent facilement la bille.

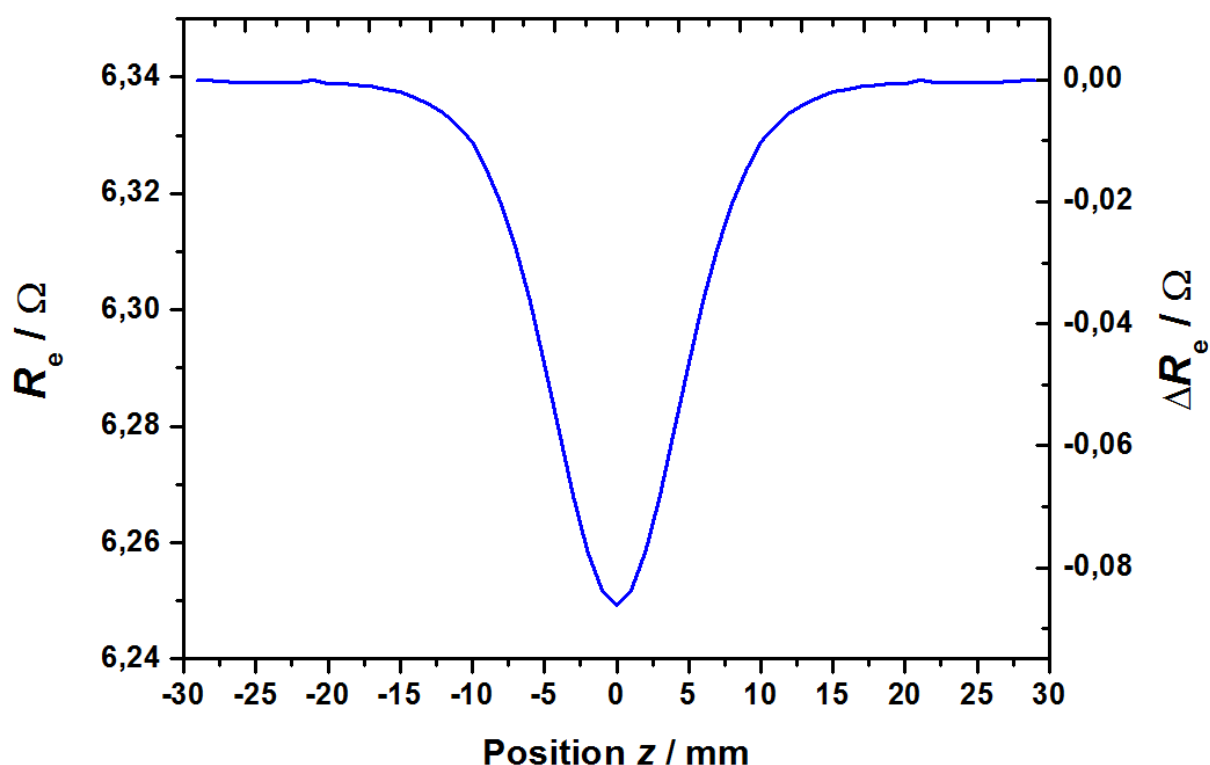


Figure IV.16 : Valeurs de R_e et ΔR_e en fonction de la position de la bille très conductrice de diamètre $d_p = 6$ mm sur l'axe vertical z en $x = y = 0$ ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm).

La valeur de ΔR_e la plus élevée (en valeur absolue) est également observée lorsque la bille se trouve sur l'axe des électrodes où la perturbation des lignes de courant est maximale. Cette valeur absolue, appelée aussi $\Delta R_{e,max}$, est égale à 90 mΩ, soit environ le double de la valeur obtenue (46,1 mΩ) pour une bille isolante de même taille et à la même position. Cette différence varie suivant la taille de la bille et s'explique par le fait que les lignes de courant traversent les billes conductrices et contournent les billes isolantes.

La figure IV.17 montre les variations de la résistance d'électrolyte en fonction de la conductivité de la bille ($d_p = 6$ mm) positionnée au centre O entre les deux électrodes ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm). Lorsque la conductivité de la bille est égale à celle de l'électrolyte (28 S/m), les lignes de courant ne voient pas la bille et la résistance d'électrolyte est donc égale à sa valeur en absence de la bille. Deux plateaux sont constatés lorsque la différence entre la conductivité de la bille et celle de l'électrolyte est supérieure à un facteur 100, ce qui veut dire que la résistance d'électrolyte est indépendante de la valeur de la conductivité de la bille si celle-ci est très différente de celle de l'électrolyte. La figure montre également que pour obtenir une détection optimale des billes dans cette géométrie, la différence de conductivité

entre l'électrolyte et les billes doit être supérieure à 100 pour obtenir des variations de R_e maximales.

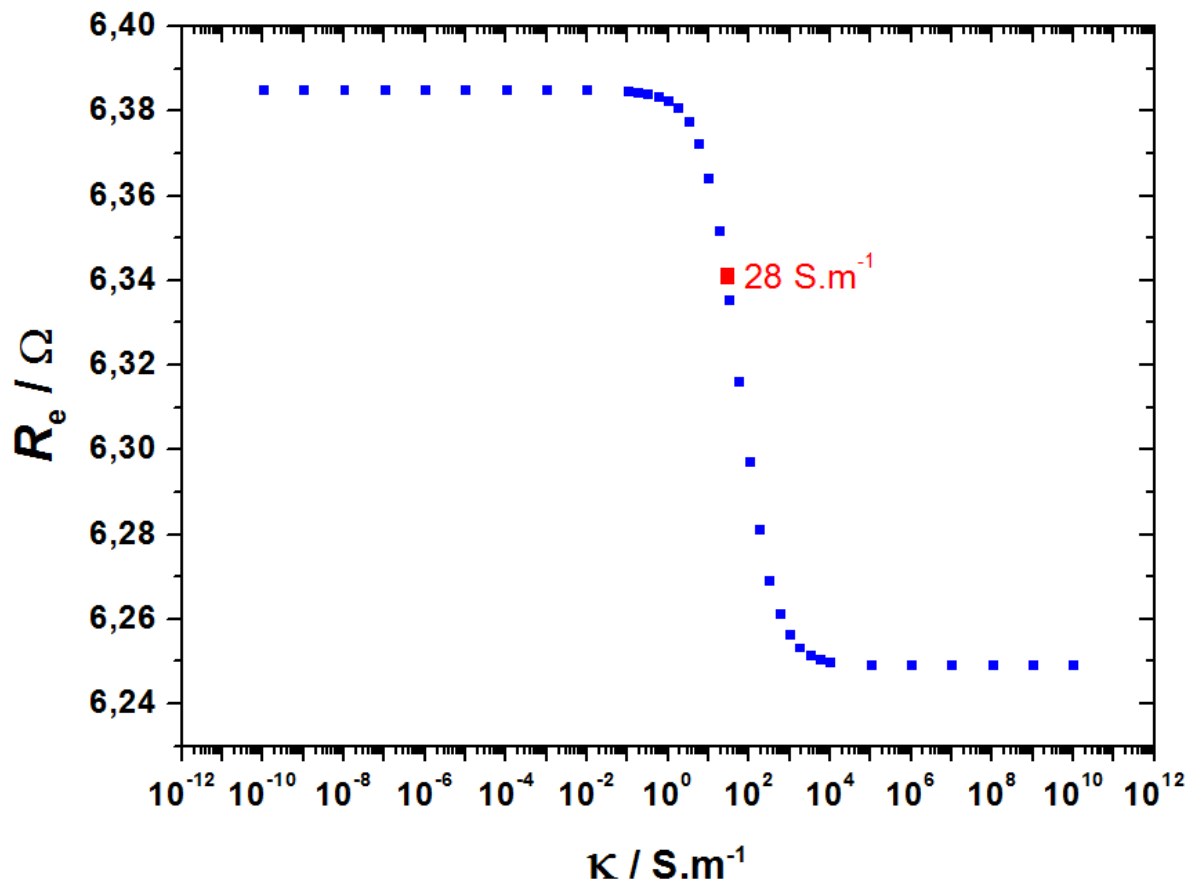


Figure IV.17 : Variations de R_e en fonction de la conductivité de la bille de diamètre 6 mm positionnée en $x = y = z = 0$ entre deux électrodes ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm). Le point rouge correspond à la valeur de la conductivité de l'électrolyte (28 S/m).

IV.4. SIMULATION DU DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE CONTENANT DES ELECTRODES COTE A COTE

Les variations de la résistance d'électrolyte dues au passage de particules dans le dispositif microfluidique contenant des électrodes côté-à-côté qui est décrit dans le sous-chapitre II.6 ont été également simulées. Dans un premier temps, les simulations ont pour but de mettre au point une méthode pour caractériser la taille des bulles d'air et des gouttelettes d'huile circulant dans le dispositif utilisé dans la partie expérimentale. Dans un deuxième temps, l'influence des différents paramètres jouant sur la résistance d'électrolyte sera étudiée dans le but d'identifier la configuration géométrique (taille du canal et des microélectrodes) la plus adaptée pour détecter des microparticules de taille donnée.

IV.4.1. GEOMETRIE ET MODELE

Un parallélépipède rectangle de dimensions l_x , l_y , et l_z est utilisé pour modéliser la zone de détection du canal contenant les électrodes avec lesquelles les fluctuations de R_e seront mesurées (figure IV.18). Les deux électrodes identiques de dimensions d_x et l_y et distantes d'une longueur D sont placées sur le sol du canal. Le centre O des coordonnées cartésiennes x, y, z est choisi au centre du parallélépipède ($x = 0, y = 0, z = l_z/2$). La dimension l_x représentant la longueur de la zone de détection du canal a été choisie suffisamment grande (1 mm) en comparaison des valeurs de d_x , D , l_z et l_y (maximum 100 μm) pour qu'elle n'ait aucune influence sur les résultats de la simulation. La taille maximale de maille est égale à 55 μm dans le volume d'électrolyte de conductivité 45,5 S/m et à 1 μm à la surface des électrodes et de la particule isolante de diamètre d_p qui circule selon l'axe x . La position verticale de la particule est définie en fonction de sa distance au sol (h) :

$$z = h + d_p/2 - l_z/2 \quad (\text{IV.28})$$

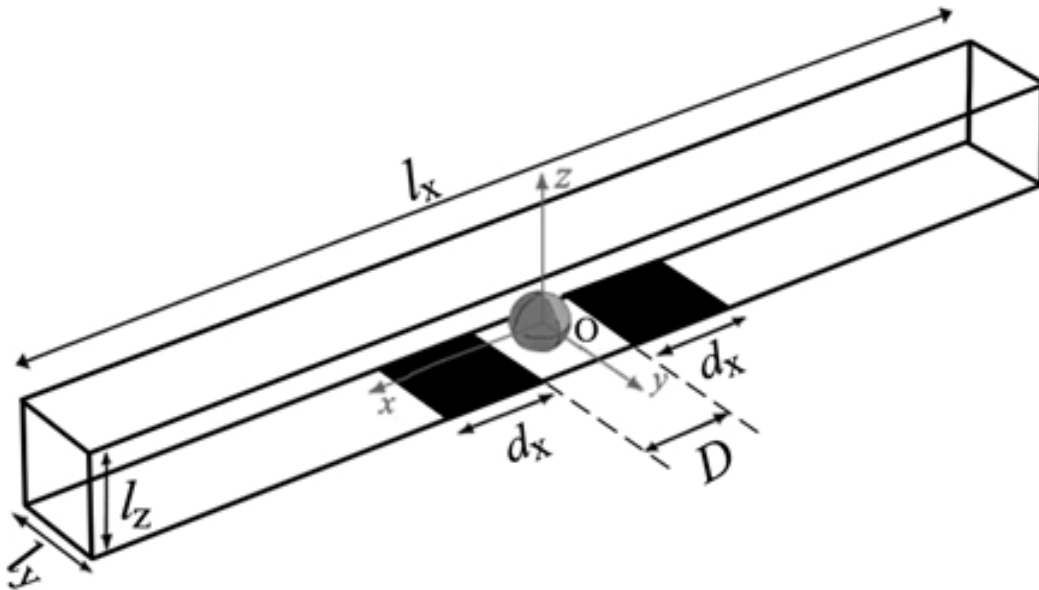


Figure IV.18 : Géométrie représentant une section du canal de détection dans le dispositif microfluidique contenant des électrodes placées côte-à-côte espacées d'une distance D .

Le modèle développé pour calculer la résistance d'électrolyte est appliqué sur cette géométrie. La figure IV.19 montre, à titre d'exemple, les lignes de courant ainsi que la distribution de la densité de courant dans le canal ($l_y = l_z = 100 \mu\text{m}$) en présence d'une

microparticule isolante ($d_p = 50 \mu m$) lorsqu'une différence de potentiel de 30 mV est appliquée entre les deux électrodes ($d_x = D = 100 \mu m$). La densité de courant est très élevée sur les bords intérieurs des électrodes. Les lignes de courant traversant le milieu sont fortement déviées autour de la microparticule isolante, ce qui induit également des valeurs élevées de la densité de courant au-dessus et en-dessous de la particule dans le plan $y = 0$.

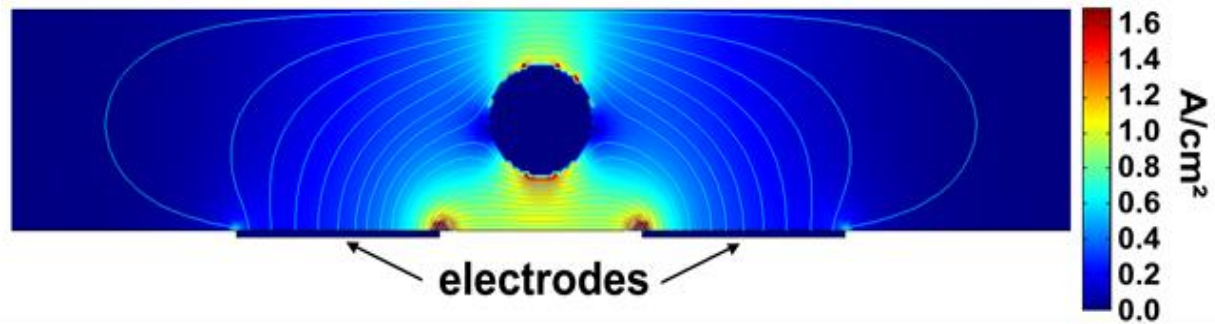


Figure IV.19 : Distribution de la densité de courant dans le canal microfluidique en présence d'une microparticule isolante ($d_p = 50 \mu m$) à la position $x = y = 0$, $z = l_z/2$ ($l_y = l_z = 100 \mu m$, $d_x = D = 100 \mu m$).

IV.4.2. ÉTUDE THEORIQUE POUR LA CARACTERISATION DE MICROPARTICULES DANS LE DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE

Ce sous-chapitre présente l'étude théorique réalisée pour élaborer une méthode de caractérisation de gouttelettes d'huile et de bulles d'air dans le dispositif microfluidique contenant des électrodes côte-à-côte précédemment décrit et qui sera utilisé dans la partie expérimentale. En l'absence de particule dans le canal, la résistance d'électrolyte entre les électrodes a pour valeur $R_e = 418,73 \Omega$. La présence d'une particule isolante comme une gouttelette d'huile ou une bulle d'air va modifier cette valeur en fonction de la position et la taille de cette particule. L'influence de ces paramètres sur R_e est étudiée dans les paragraphes suivants.

IV.4.2.1. INFLUENCE DE LA POSITION DE LA MICROPARTICULE

L'influence sur la résistance d'électrolyte d'une microparticule de diamètre $50 \mu m$ placée à différentes positions x et z dans le plan $y = 0$ est présentée sur la figure IV.20. La valeur de R_e commence à augmenter un peu avant que la microparticule entre dans la zone de

détection définie par les bords externes des deux électrodes ($-150 \mu\text{m} < x < 150 \mu\text{m}$), ce qui indique que les lignes de courant sont déjà modifiées par la présence de la microparticule. La valeur de R_e est également influencée par la position verticale de la microparticule : les valeurs les plus élevées sont obtenues lorsque la microparticule est proche de la surface des électrodes car la constriction des lignes de courant est plus grande entre la particule et les électrodes.

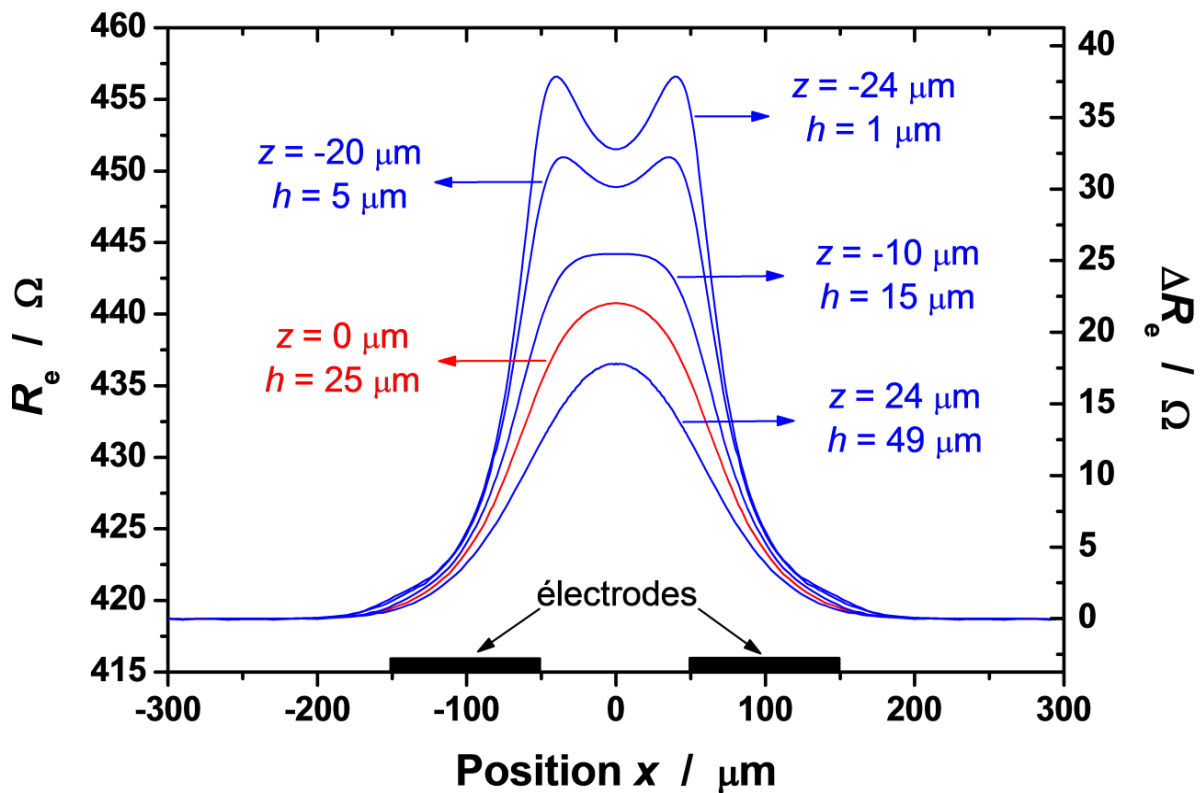


Figure IV.20 : Variations de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la microparticule isolante ($d_p = 50 \mu\text{m}$) le long de la direction Ox d'écoulement et à différentes hauteurs au-dessus des électrodes ($y = 0$).

Lorsque la microparticule est à une hauteur de $1 \mu\text{m}$ de la surface des électrodes, le transitoire de la résistance d'électrolyte $\Delta R_e(x)$ a l'allure d'un « dos de chameau » avec deux bosses dont les sommets correspondent aux bords internes des électrodes. Cette allure a déjà été mentionnée plus haut dans les tests préliminaires sur les travaux d'H. Bouazaze (figure IV.6). Elle a été obtenue également dans d'autres travaux de la littérature [IV-11,IV-12] et est due aux effets d'écrantage des lignes de courant très concentrées aux bords des électrodes. Lorsque la distance verticale h augmente, les deux pics fusionnent progressivement et l'amplitude résultante devient plus faible. Afin de simplifier les comparaisons entre les

différents paramètres, le terme $\Delta R_{e,\max}$, qui désignait précédemment $\Delta R_e(x=0)$, conserve cette signification, y compris dans le cas des courbes en forme de dos de chameau où l'amplitude maximale n'est pas à $x=0$. En pratique, nous n'avons jamais mesuré de telles courbes car les particules circulent généralement près du centre du canal ($z \approx 0$) et le maximum de $\Delta R_e(x)$ a toujours été obtenu à $x=0$. La valeur de $\Delta R_{e,\max}$ varie de $17,8 \Omega$ lorsque la microparticule est située près de la paroi supérieure du canal ($h = 49 \mu\text{m}$) à $32,8 \Omega$ lorsqu'elle est proche des électrodes ($h = 1 \mu\text{m}$). Les valeurs normalisées selon l'équation (IV.16), $\Delta R_{e,\max,\text{norm}}$, sont donc égales à 4,3 % et 7,8 % respectivement.

Dans le cas d'une microparticule plus grande ($d_p = 85 \mu\text{m}$), la forme en dos de chameau des transitoires de R_e n'apparaît plus et des valeurs beaucoup plus fortes de ΔR_e sont obtenues, comme le montre la figure IV.21. Dans le cas où la microparticule est proche de la surface des électrodes ($h = 0,5 \mu\text{m}$), le transitoire est légèrement aplati et la valeur de $\Delta R_{e,\max}$ augmente à $183,0 \Omega$ contre $145,8 \Omega$ quand la particule est proche du sommet du canal ($h = 14,5 \mu\text{m}$), ce qui correspond à des valeurs de $\Delta R_{e,\max,\text{norm}}$ égales à 43,7 % et 34,8 % respectivement.

Les résultats précédents concernent l'influence sur R_e d'une particule située sur l'axe Oy. L'influence du paramètre y est présentée sur la figure IV.22 pour une microparticule de diamètre $50 \mu\text{m}$ située sur la droite $x = z = 0$. La valeur de ΔR_e varie entre $22,0 \Omega$ pour $y = 0$ (centre du canal) et $23,3 \Omega$ pour $y = \pm 24 \mu\text{m}$ (près des parois du canal) et varie seulement de 0,47 % au centre du canal (pour $|y| < 10 \mu\text{m}$), ce qui n'est pas significatif en pratique car les microparticules ont tendance à circuler au centre du canal. Le fait que R_e dépend beaucoup moins de y que de x et z s'explique par le fait que la largeur l_y des électrodes est exactement celle du canal. En conséquence, les variations dues à la position y de la microparticule seront considérées comme négligeables dans la partie expérimentale lorsqu'il s'agira de déterminer la taille des microparticules circulant dans le canal fluide.

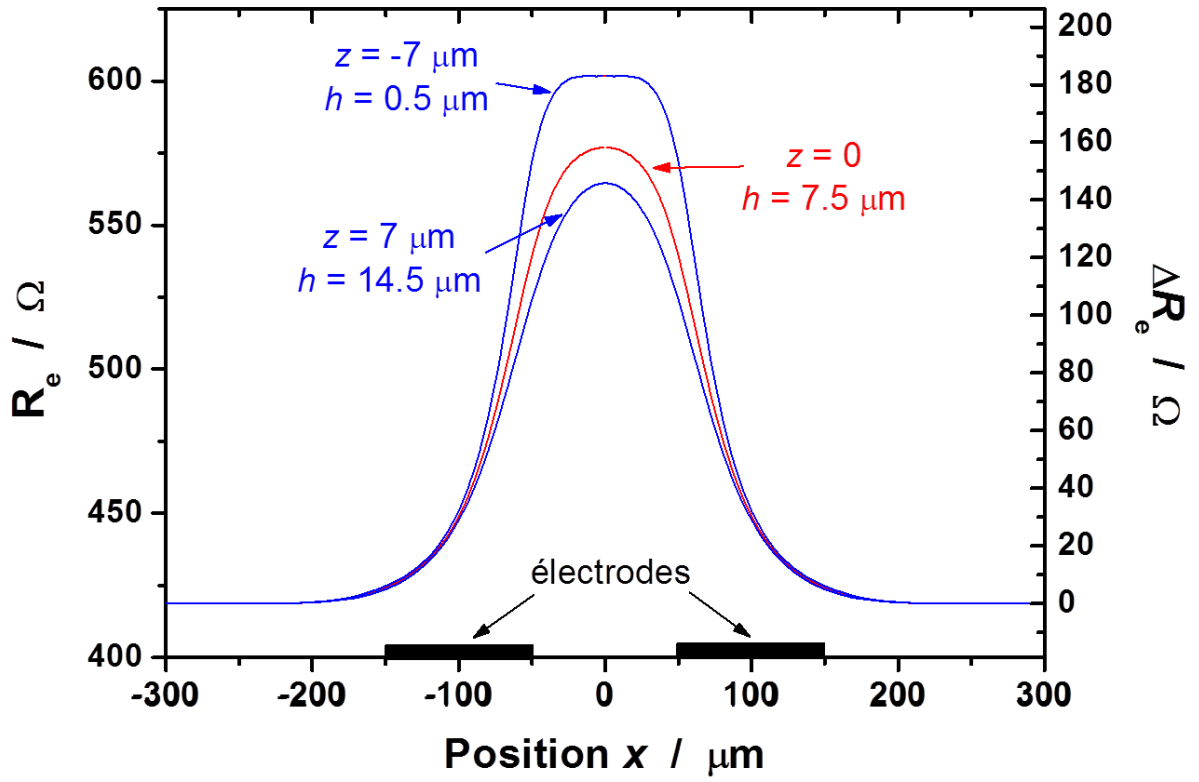


Figure IV.21 : Variations de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la microparticule isolante ($d_p = 85 \mu\text{m}$) le long de la direction Ox d'écoulement et à différentes hauteurs au-dessus des électrodes ($y = 0$).

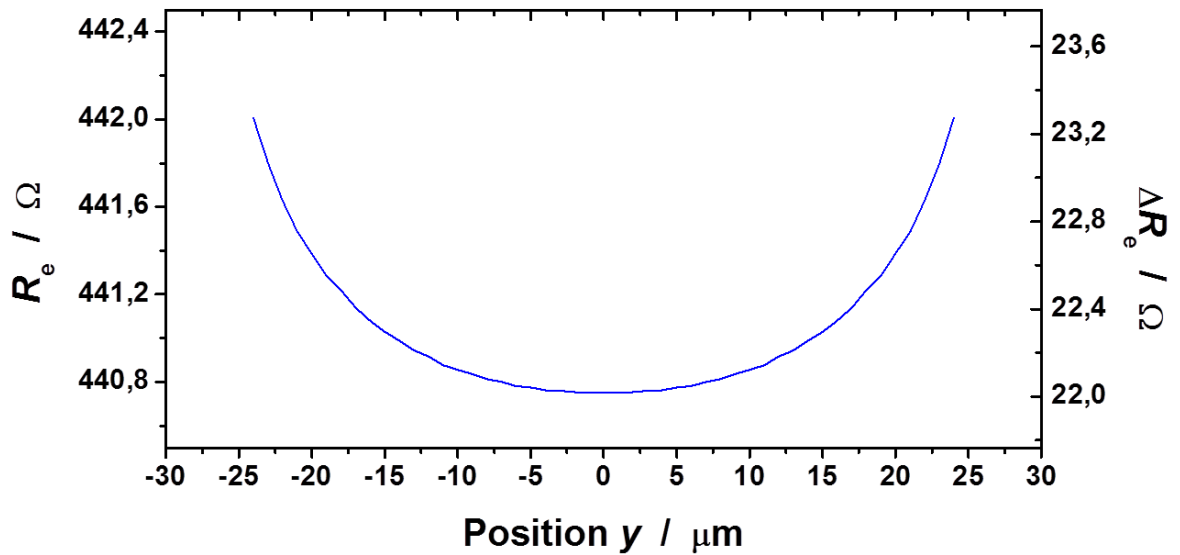


Figure IV.22 : Variations de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la microparticule isolante ($d_p = 50 \mu\text{m}$) le long de la direction Oy ($x = z = 0$).

IV.4.2.2. INFLUENCE DE LA TAILLE DE LA MICROPARTICULE

L'influence sur la résistance d'électrolyte du diamètre d'une microparticule isolante située au centre du canal microfluidique ($x = y = z = 0$) est présentée sur la figure IV.23. En échelles logarithmiques, $\Delta R_{e,\max}$ varie de façon linéaire avec le diamètre de la microparticule lorsque celui-ci est plus petit que la moitié de la hauteur du canal ($d_p < l_z / 2$), ce qui donne l'expression suivante obtenue par ajustement avec un coefficient de corrélation linéaire de 0,99996 :

$$\Delta R_{e,\max} = 1,402 \times 10^{-4} d_p^{3,051} \quad (d_p \text{ en } \mu\text{m}, \Delta R_{e,\max} \text{ en } \Omega) \quad (\text{IV.29})$$

La puissance proche de 3, obtenue également dans les simulations concernant les mesures à l'échelle millimétrique, a déjà rapportée dans la littérature [IV-7–IV-9] dans des systèmes où les lignes de courant ne sont pas uniformes. Comme il a été mentionné précédemment, cette valeur de 3 provient très probablement de l'effet volumique de la sphère sur la résistance d'électrolyte.

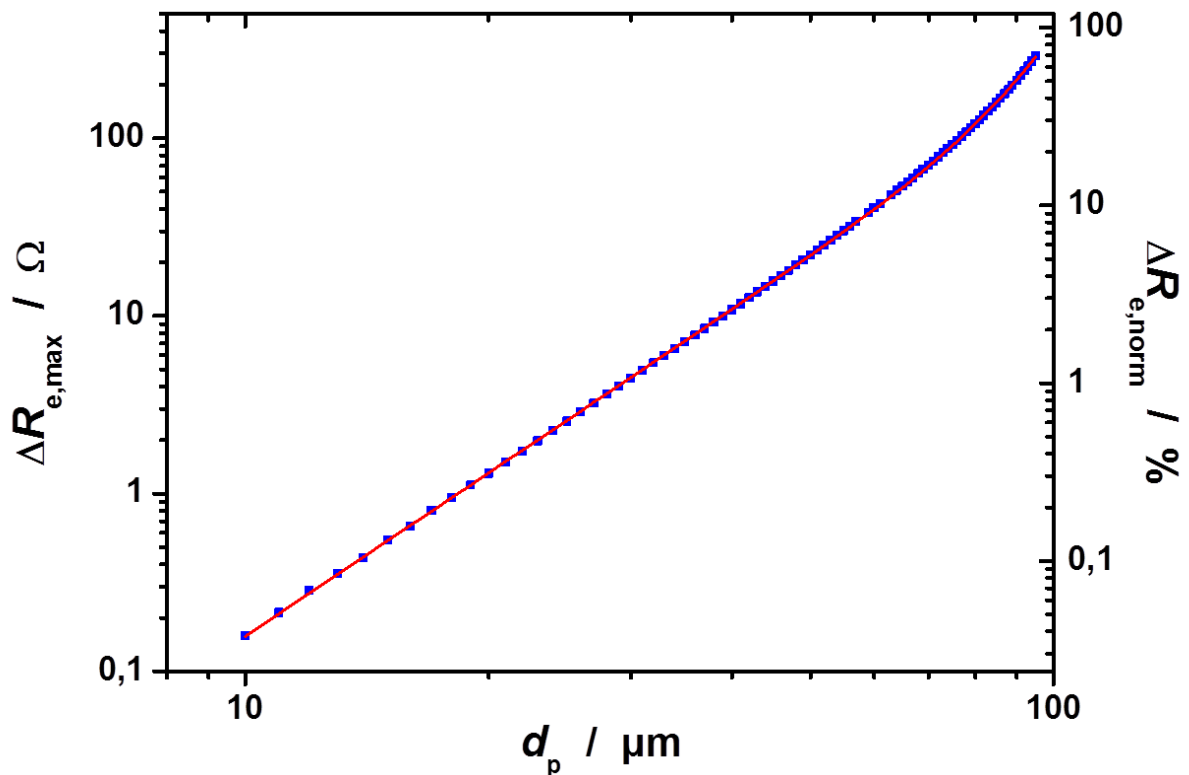


Figure IV.23 : Variations de R_e et de ΔR_e en fonction du diamètre de la microparticule isolante située au centre du microcanal ($x = y = z = 0$).

Pour déterminer le diamètre des microparticules (gouttelettes ou bulles d'air) circulant dans le canal de détection à partir des mesures des fluctuations de R_e , une nouvelle expression de $\Delta R_{e,\max}$ a été mise au point par ajustement de la courbe de la figure IV.23 pour les diamètres inférieurs à 94 μm :

$$\Delta R_{e,\max} = 1,402 \times 10^{-4} d_p^{3,051} \left(1 + 6,01 \times 10^{-12} d_p^{5,648} \right) \quad (\text{IV.30})$$

où d_p est exprimé en μm et $\Delta R_{e,\max}$ est exprimé en Ω .

IV.4.2.3. ÉLABORATION D'UNE METHODE POUR CARACTERISER LES MICROPARTICULES

Comme on l'a vu, la taille et la position sur les axes x et z d'une microparticule jouent un rôle important sur la valeur de la résistance d'électrolyte alors que sa position sur l'axe y ne joue pas de rôle significatif. En pratique, l'axe x correspond au sens de circulation de la particule dans le microcanal et les transitoires de $\Delta R_e(t)$ mesurés par la technique du bruit électrochimique donnent la variation de R_e en fonction de x en supposant la vitesse constante entre les électrodes. Il reste donc à déterminer le diamètre d_p et la position z de la particule.

La figure IV.24 montre l'influence de la taille et de la position verticale d'une particule isolante placée en $x = y = 0$ sur la valeur de $\Delta R_{e,\max}$. Il faut préciser que les fluctuations observées sur les courbes pour les petites particules proviennent du manque de précision des calculs dû à la taille maximale des mailles qui est trop élevée dans ce cas. Pour obtenir des courbes plus précises, il faut donc diminuer la taille des mailles mais cela induit des temps de calcul que l'on a jugé prohibitifs dans ce travail.

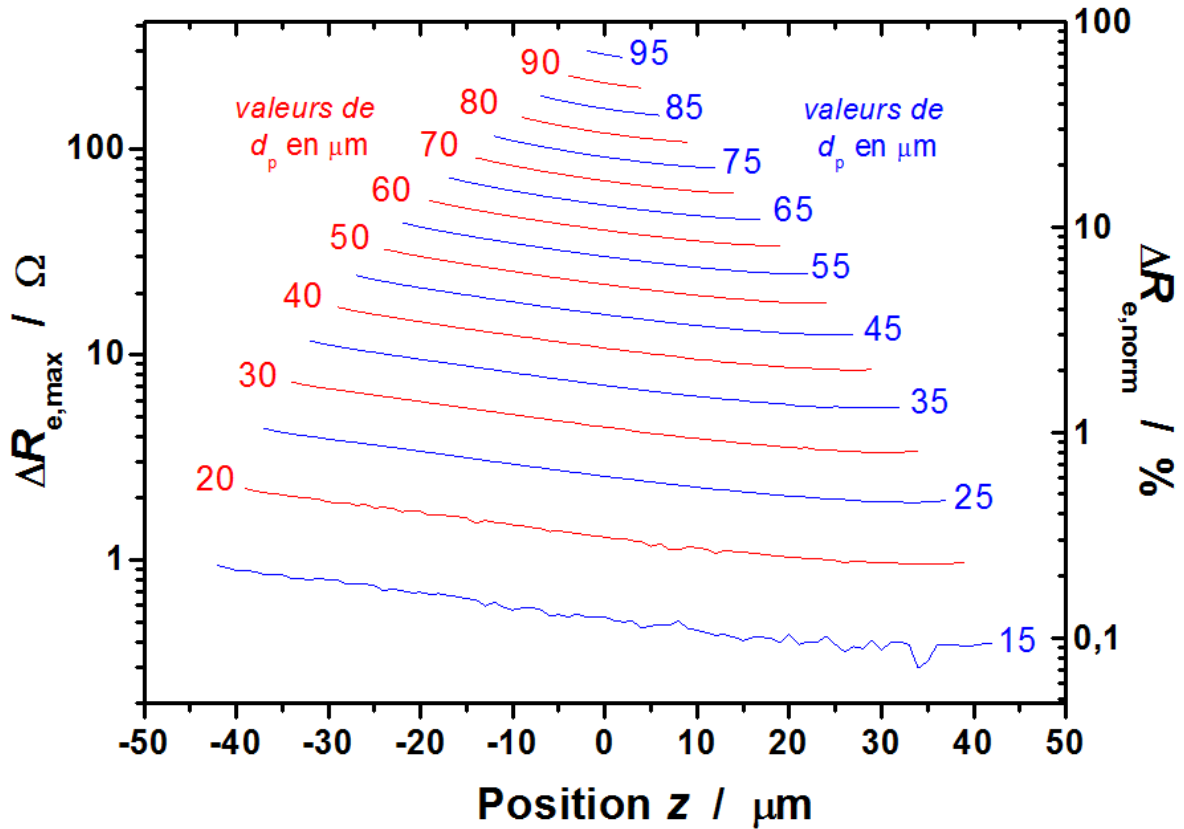


Figure IV.24 : Variations de $\Delta R_{e,max}$ et de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la taille et de la position verticale d'une microparticule isolante placée au $x = y = 0$.

On peut constater que l'influence de la taille de la microparticule est beaucoup plus importante que sa position verticale. Une première analyse de ces courbes permet de dire que la détermination de la taille de la microparticule, à partir de la valeur mesurée de $\Delta R_{e,max}$, pourrait contenir une erreur de l'ordre de quelques micromètres si la microparticule ne circule pas à la hauteur $z = 0$. La figure IV.25 montre plus précisément cette erreur sur les courbes de $\Delta R_{e,max}$ tracées en fonction du diamètre d_p pour $z = 0$ et pour $z = \pm 10 \mu m$. A titre d'exemple, pour une valeur de diamètre de $50 \mu m$, l'erreur sur le diamètre estimé à partir de la valeur de $\Delta R_{e,max}$ est $\pm 2 \mu m$, ce qui correspond à une erreur relative de 4 %. Cette erreur dépend légèrement du diamètre de la particule : par exemple, elle est égale à 4,6 % pour $d_p = 15 \mu m$ et à 3,7 % pour $d_p = 70 \mu m$. Elle est aussi proportionnelle à l'amplitude de l'intervalle de z considéré : par exemple, l'erreur est de 2 % pour $z \in [-5 \mu m, 5 \mu m]$ alors qu'elle est de 7,7 % pour $z \in [-20 \mu m, 20 \mu m]$.

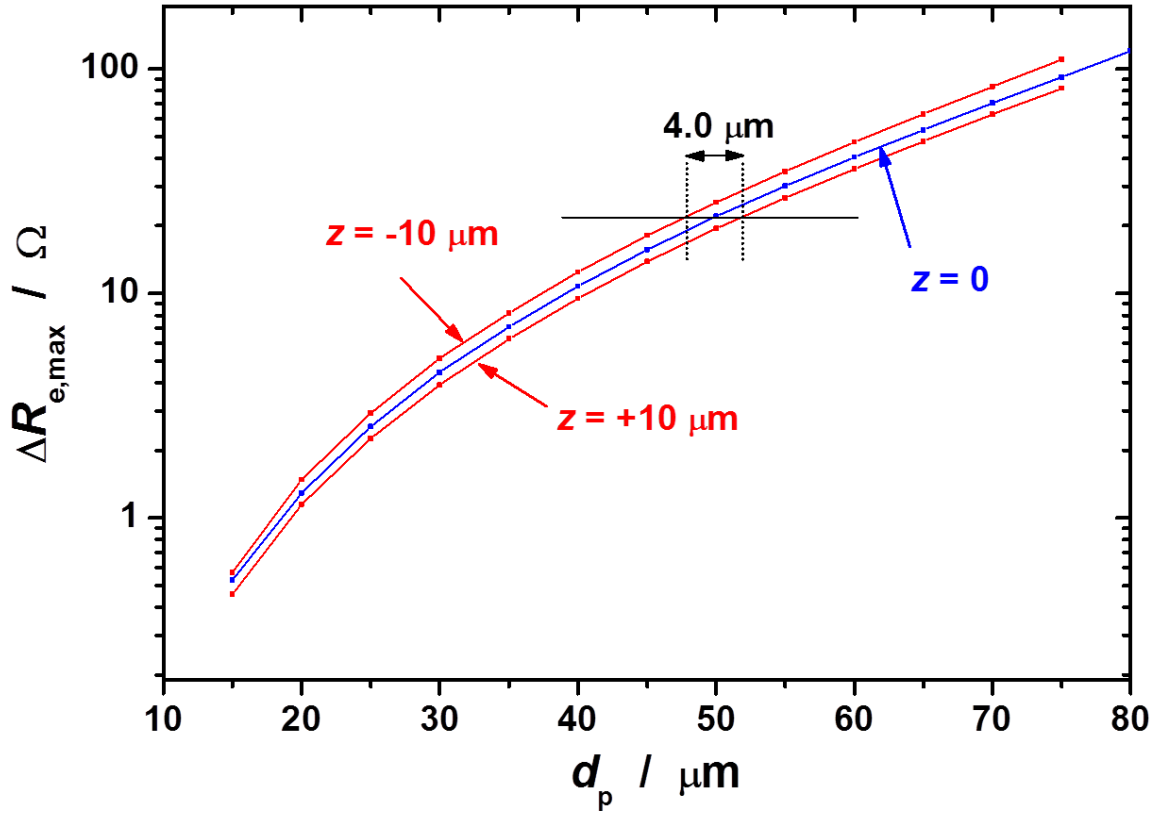


Figure IV.25 : Estimation du diamètre de la microparticule à partir des mesures de $\Delta R_{e,\max}$ ($x = y = 0$).

En supposant que les particules passent à une hauteur z proche de 0 en pratique, une expression empirique a été élaborée en ajustant la courbe de $\Delta R_e(x)$ calculée pour $z = 0$ et $d_p = 85 \mu\text{m}$ (figure IV.21) :

$$\Delta R_e(x, z = 0, d_p = 85 \mu\text{m}) = \frac{\Delta R_{e,\max}}{(1 + 4,574 \times 10^{-8} |x|^{3,892})(1 + 5,491 \times 10^{-5} |x|^{1,937})} \quad (\text{IV.31})$$

où x est exprimé en μm . En remplaçant $\Delta R_{e,\max}$ par son expression donnée par l'équation (IV.30), on obtient une expression de ΔR_e qui dépend seulement de x et d_p :

$$\Delta R_e(x, z = 0, d_p) = \frac{1,402 \times 10^{-4} d_p^{3,051} (1 + 6,01 \times 10^{-12} d_p^{5,648})}{(1 + 4,574 \times 10^{-8} |x|^{3,892})(1 + 5,491 \times 10^{-5} |x|^{1,937})} \quad (\text{IV.32})$$

où x et d_p sont exprimés en μm . La figure IV.26 montre que cette équation ajuste parfaitement les courbes de $\Delta R_e(x, z = 0, d_p)$ calculées pour les microparticules de diamètre 50 et de 85 μm .

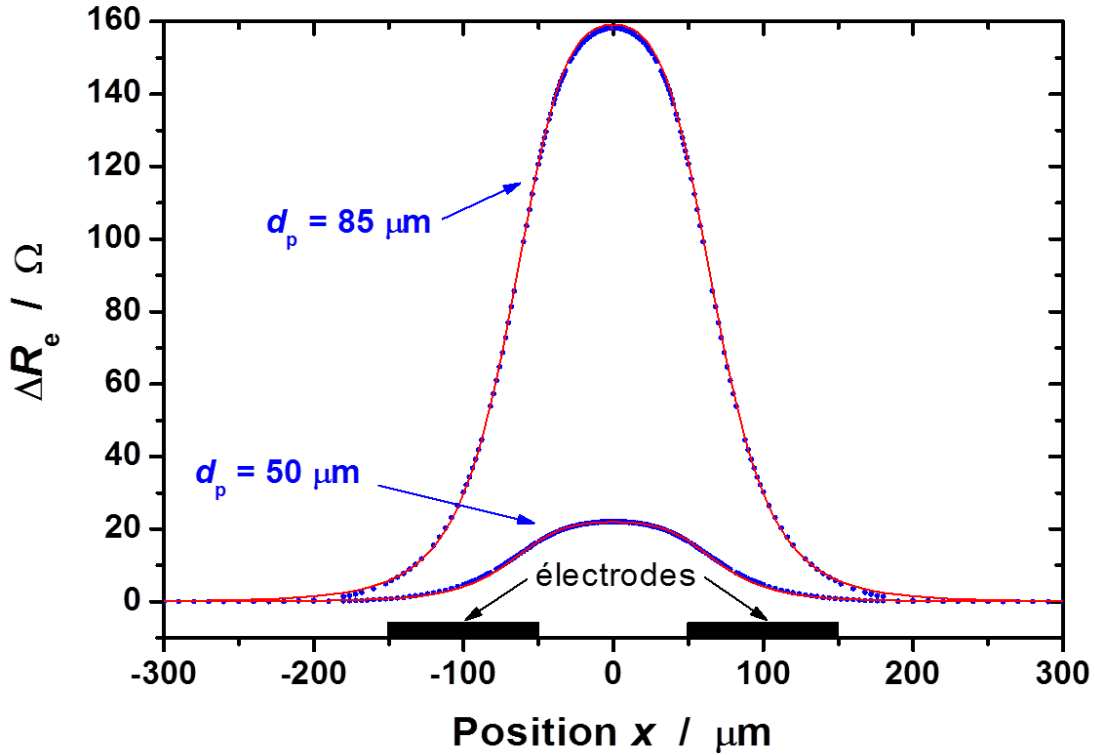


Figure IV.26 : Valeurs de ΔR_e en fonction de la position des microparticules isolantes ($d_p = 50$ et $85 \mu\text{m}$) sur l'axe Ox lorsque $y = z = 0$. Les courbes rouges sont obtenues par l'équation (IV.32).

IV.4.3. OPTIMISATION DE LA GEOMETRIE POUR LA DETECTION DE PARTICULES DE TAILLE DONNEE

L'influence de la taille et de la position d'une microparticule entre deux électrodes de taille et de distance entre elles données circulant dans un canal de dimensions données a été étudiée précédemment. Dans ce sous-chapitre, nous abordons l'influence des dimensions du canal et des électrodes sur la valeur de la variation de résistance d'électrolyte due au passage d'une particule de taille donnée dans le but de pouvoir définir la taille la plus adaptée du microcanal pour la détection de cette particule. Les paramètres à considérer ayant une influence sur la détection des microparticules sont les suivants : la hauteur l_z du canal, la largeur l_y du canal qui définit aussi la largeur des électrodes, la longueur d_x des électrodes et la distance D entre elles.

Il est important de noter que dans le travail expérimental nous avons déterminé la sensibilité de la mesure des variations de R_e pour la détection des particules (voir le chapitre V). Il en ressort que lorsque $\Delta R_{e,\text{norm}}$, qui représente la sensibilité de mesures, est de l'ordre de

0,03 %, le signal de détection des particules avec des électrodes de taille millimétrique est très bruité. Cette limite devient de l'ordre de 0,3 % lorsqu'on utilise des électrodes de taille micrométrique dans le microsysteme. Obtenir une valeur supérieure à 0,3 % pour $\Delta R_{e,norm}$ sera donc dans cette étude le critère retenu pour la caractérisation des particules dans un microsysteme.

La figure IV.27 montre les variations de $\Delta R_{e,norm}$ due à une microparticule de diamètre 50 μm située à l'origine $x = y = z = 0$ pour différentes valeurs de D , d_x et l_z . Chaque courbe passe par un maximum (point rouge) lorsque la distance entre les électrodes varie. La sensibilité augmente aussi en fonction de la longueur d_x des électrodes mais cet effet n'est pas très significatif : par exemple, les points optimaux sur les courbes vertes et sur la courbe rouge correspondent à des valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ comprises entre 3,5 % et 5,8 % quand d_x passe de 10 μm à 100 μm . A contrario, la sensibilité dépend fortement de la hauteur du canal : la valeur maximum de $\Delta R_{e,norm}$ varie de 9,2 % à 1,0 % lorsque l_z passe de 80 μm à 200 μm .

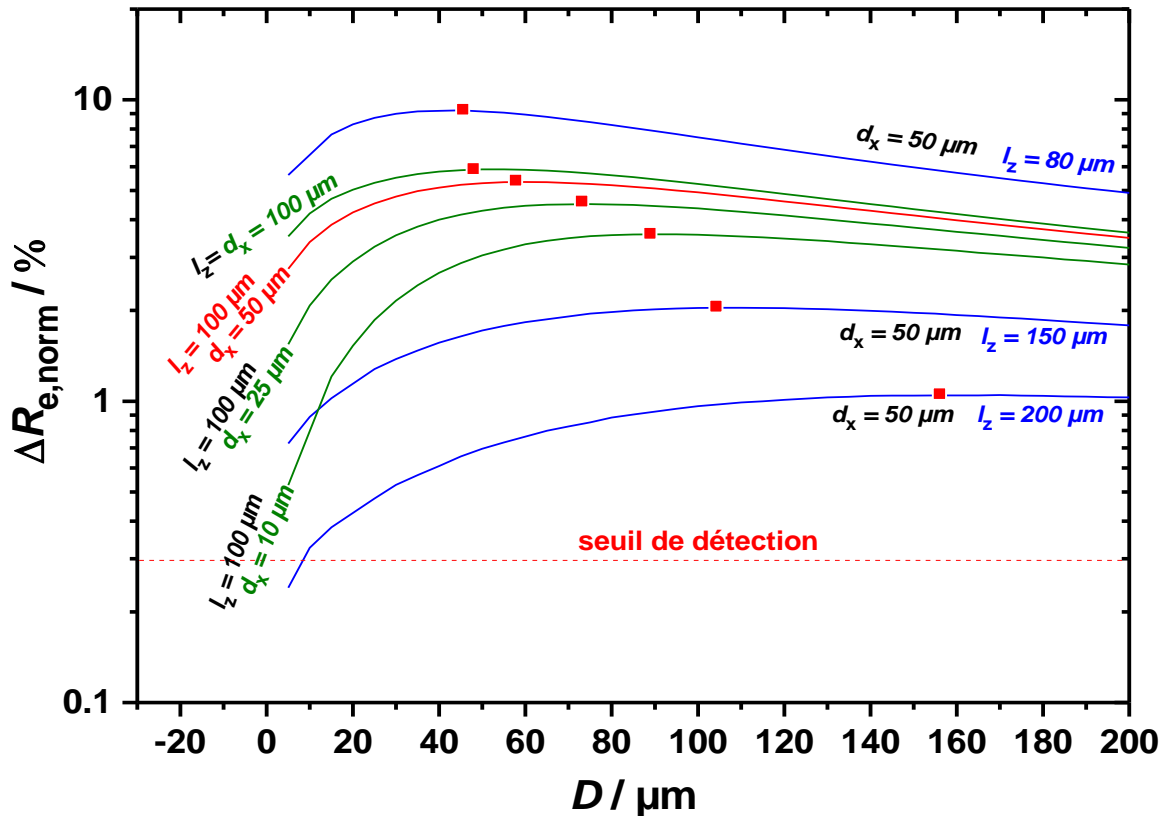


Figure IV.27 : Valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la distance D entre les électrodes pour différentes valeurs de d_x (courbes vertes) et différentes valeurs de l_z (courbes bleues) en présence d'une microparticule de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ située à l'origine ($x = y = z = 0$). Les points rouges correspondent aux points maximaux des courbes.

Les courbes de cette figure montre que les dimensions les plus adaptées du microsysteme pour caractériser des microparticules de diamètre $50\ \mu\text{m}$ sont les suivantes $l_z = 80\ \mu\text{m}$, $d_x = 50\ \mu\text{m}$ et $D = 50\ \mu\text{m}$, qui donne une valeur de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ maximale de 9,2 %. Par ailleurs, comme il a été montré par exemple dans la figure IV.28, l'influence de la présence d'une particule sur R_e commence légèrement avant qu'elle n'entre dans la zone de détection de longueur $D + 2 d_x$. La largeur de cette zone a un impact en pratique sur la séparation des transitoires ΔR_e lors des passages consécutifs de microparticules. Plus cette zone est large, plus les transitoires ont tendance à se chevaucher lorsque les particules se suivent de près. Étant donné que la différence de sensibilité lorsqu'on diminue d_x n'est pas très importante, le choix d'une petite longueur des électrodes est plus intéressant dans la pratique. On peut également remarquer que les variations de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ dans les zones autour des points optimaux ne sont pas importantes, ce qui permet de choisir en pratique une distance D plus petite pour raccourcir davantage la zone de détection : par exemple, choisir $D = 25\ \mu\text{m}$ sur la courbe rouge au lieu de $50\ \mu\text{m}$ diminue la sensibilité seulement de 5,3 % à 4,5 %.

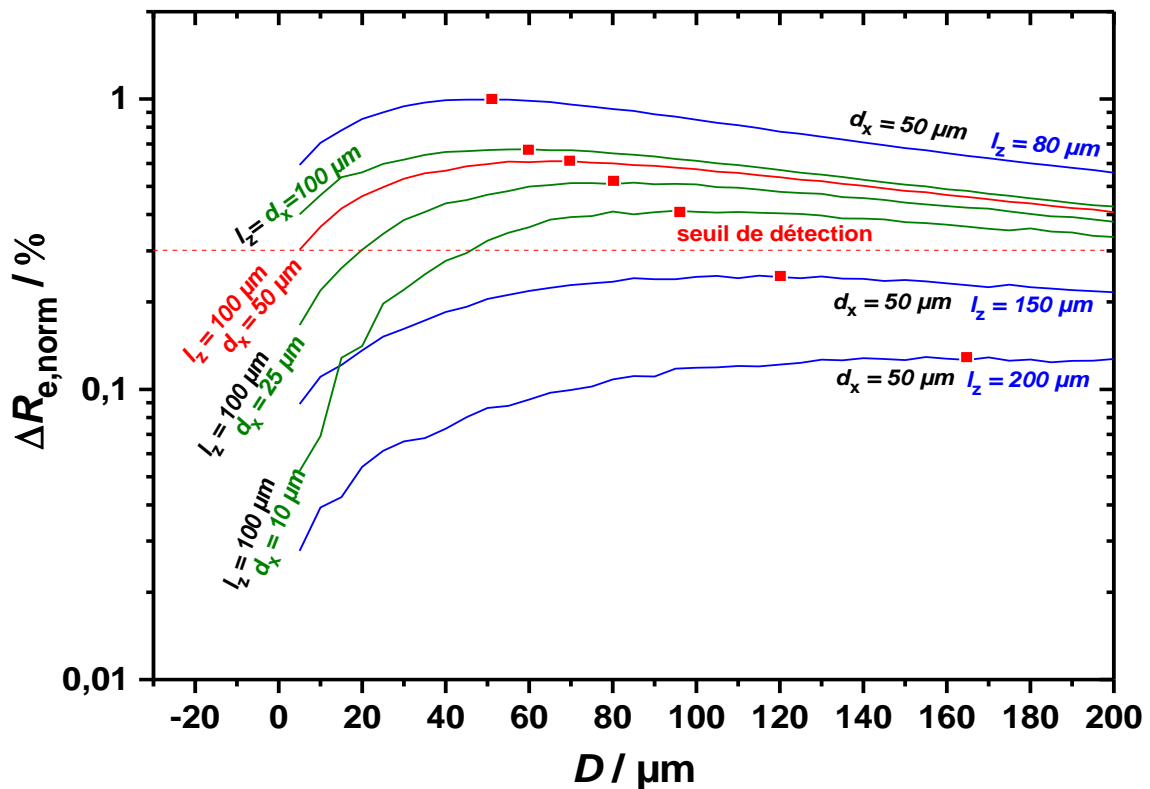


Figure IV.28 : Valeurs de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de la distance D entre les électrodes pour différentes valeurs de d_x (courbes vertes) et différentes valeurs de l_z (courbes bleues) en présence d'une microparticule de diamètre $d_p = 25\ \mu\text{m}$ située à l'origine ($x = y = z = 0$). Les points rouges correspondent aux points maximaux des courbes.

Par contre, le choix de l_z est très important car une valeur relativement grande de l_z donne une valeur de $\Delta R_{e,norm}$ sous la limite de détection comme le montre la figure IV.28 pour une microparticule de diamètre $25 \mu m$.

La figure IV.29 montre plus clairement comment varie $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la hauteur du canal pour deux diamètres (25 et $50 \mu m$) de la microparticule, des électrodes de longueur $d_x = 50 \mu m$ espacées de $D = 50 \mu m$ et une largeur de canal fixée à $100 \mu m$. Cette figure montre également les variations de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la largeur du canal l_y lorsque la hauteur l_z est fixée à $100 \mu m$. On peut constater que l'influence du paramètre l_y est beaucoup moins importante que celle de l_z .

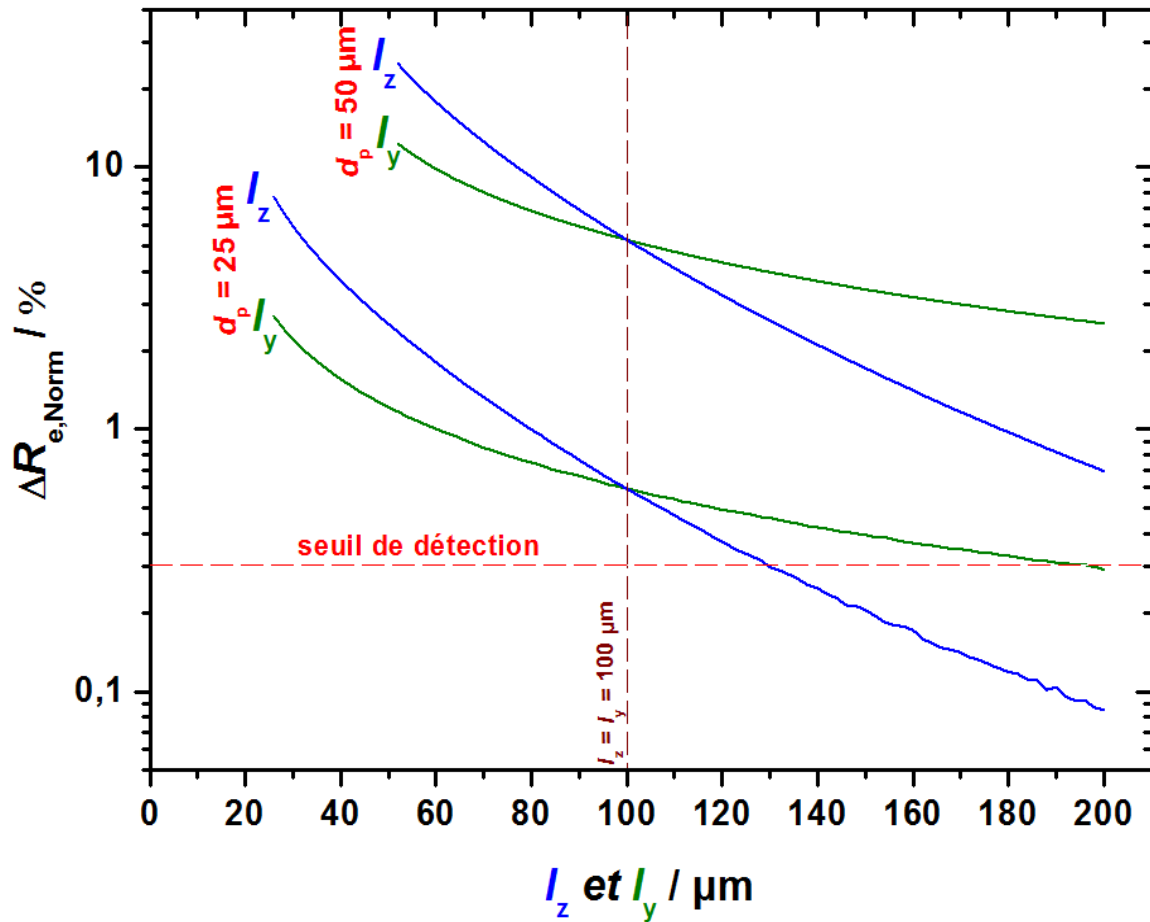


Figure IV.29 : Valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la hauteur l_z du canal (courbes bleues) et de la largeur l_y du canal (courbes vertes) en présence d'une microparticule de diamètre $d_p = 25 \mu m$ ou $50 \mu m$ située à l'origine ($d_x = D = 50 \mu m$).

En conclusion, la hauteur l_z du canal est le paramètre le plus influant sur la valeur de $\Delta R_{e, \text{norm}}$. Pour avoir une sensibilité meilleure, l_z doit être proche de la plus grande taille des microparticules à détecter. Pour obtenir une bonne sensibilité il faut aussi prendre en considération la largeur de la zone de détection pour que le signal dépasse le seuil de détection pour toute la gamme de taille des microparticules à caractériser. Remarquons aussi que dans le cas de microparticules solides, l_z doit être suffisamment grand pour éviter toute obturation des microcanaux.

IV.5. SIMULATION DU DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE CONTENANT DES ELECTRODES EN VIS-A-VIS

Les électrodes de dimensions $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ et distantes entre elles de $100 \mu\text{m}$ ont été dans cette partie placées en vis-à-vis afin de comparer la performance de détection des microparticules dans cette configuration avec la précédente où les électrodes étaient côte-à-côte. Cette configuration en vis-à-vis modélise le dispositif microfluidique décrit dans le paragraphe II.7.

La figure IV.30 montre les transitoires de résistance d'électrolyte suivant l'axe Ox d'écoulement pour les deux configurations lorsque des microparticules de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ et $85 \mu\text{m}$ sont placées au centre du canal ($y = z = 0$).

Les variations de R_e sont plus importantes quand les électrodes sont placées côte-à-côte pour les deux diamètres des microparticules, alors que les variations normalisées $\Delta R_{e, \text{norm}}$, qui représentent la sensibilité des mesures, sont du même ordre de grandeur pour les deux configurations, un peu plus importantes pour les électrodes en vis-à-vis quand $d_p = 50 \mu\text{m}$ et un peu moins importantes quand $d_p = 85 \mu\text{m}$ (figure IV.31).

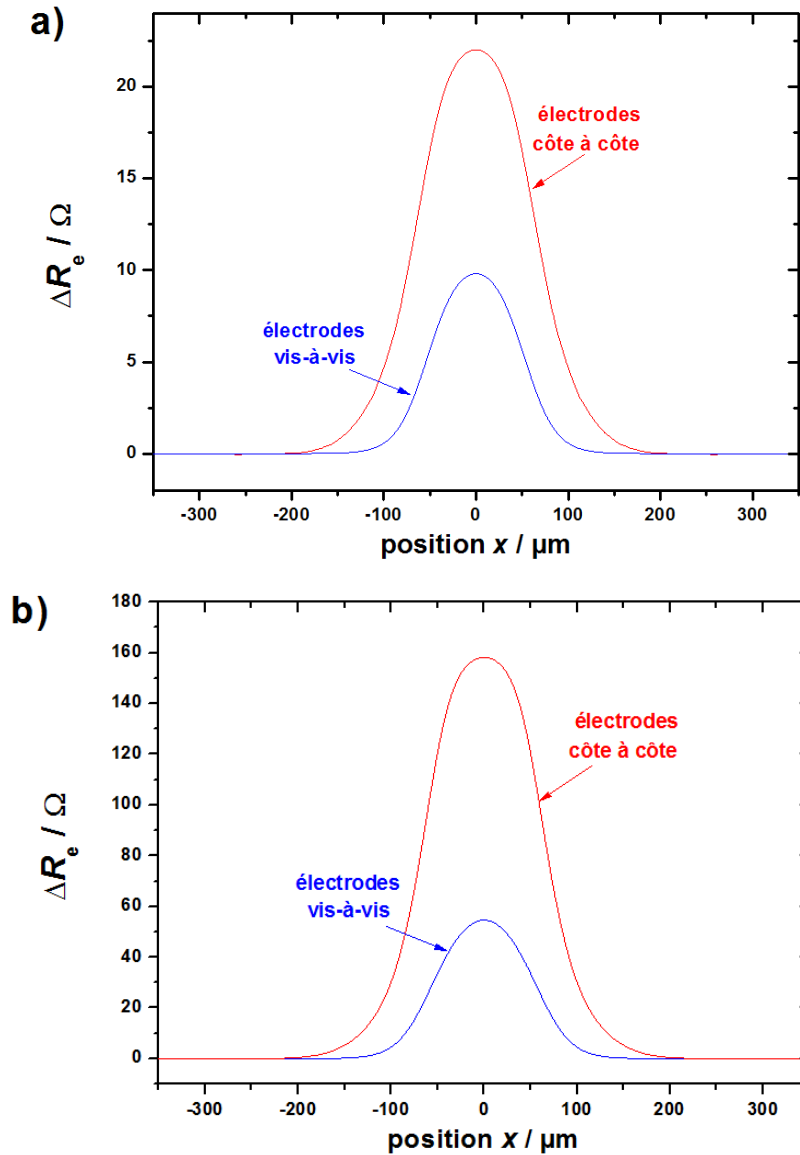


Figure IV.30 : Valeurs de ΔR_e en fonction de la position des microparticules isolantes de diamètre $d_p = 50 \mu m$ (a) et $d_p = 85 \mu m$ (b) suivant l'axe d'écoulement Ox ($y = z = 0$). Les courbes rouges correspondent aux électrodes côte-à-côte et les courbes bleues aux électrodes en vis-à-vis ($l_y = l_z = d_x = D = 100 \mu m$).

On peut noter aussi que la durée des transitoires est plus courte dans le cas où les électrodes sont placées en vis-à-vis, mais pas aussi courte qu'on aurait pu le penser du fait que la longueur d'électrode n'est que de $d_x = 100 \mu m$ au lieu de $D + 2 d_x = 300 \mu m$ pour les électrodes placées côte-à-côte. Ceci vient du fait que dans le cas des électrodes placées en vis-à-vis, les lignes de courant débordent largement sur les côtés des électrodes comme le montre la figure IV.8. En pratique, lorsque les microparticules se suivent de façon rapprochée, on aurait pu penser qu'il était préférable d'utiliser des électrodes placées en vis-à-vis pour obtenir des transitoires de R_e bien séparés mais en réalité l'avantage n'est pas très significatif ; si les

microparticules se suivent de près, il est plus avantageux dans la configuration côte-à-côte d'utiliser des électrodes plus courtes et plus proches.

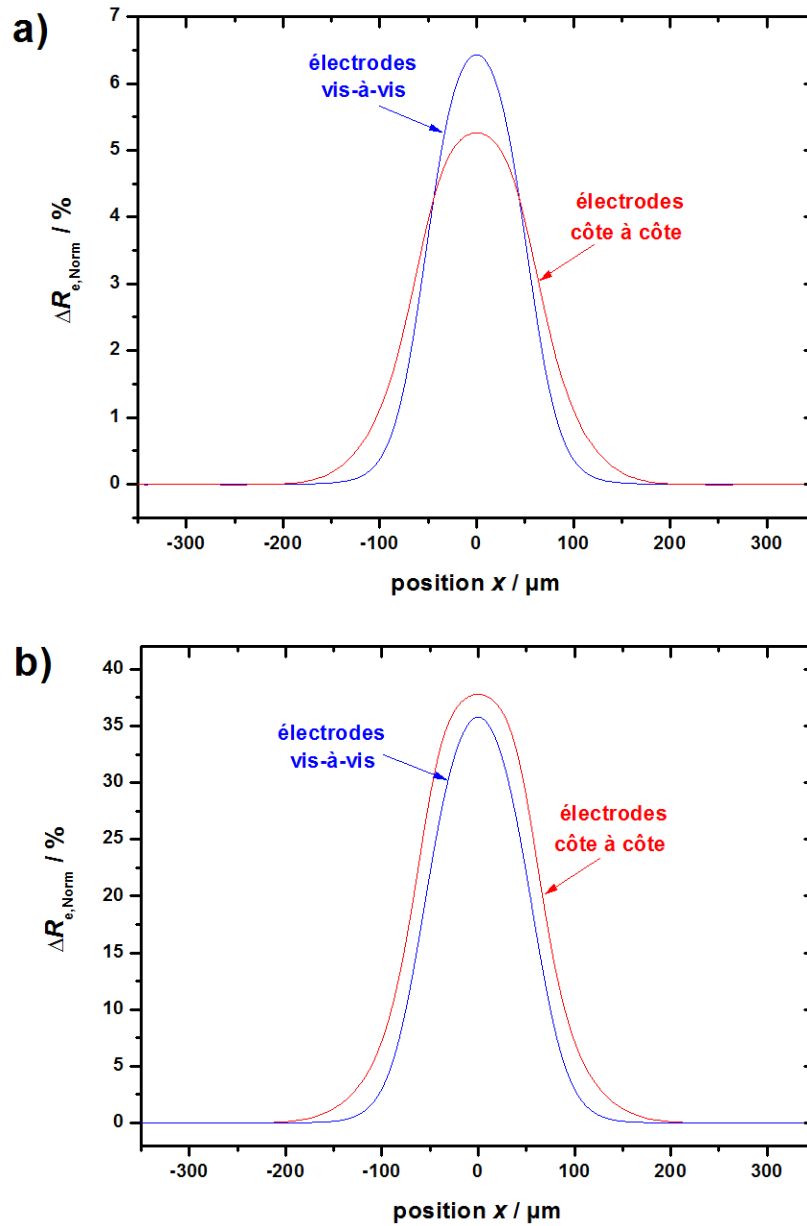


Figure IV.31 : Valeurs de $\Delta R_{e, \text{norm}}$ en fonction de la position des microparticules isolantes de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ (a) et $d_p = 85 \mu\text{m}$ (b) suivant l'axe d'écoulement Ox ($y = z = 0$). Les courbes rouges correspondent aux électrodes côte-à-côte et les courbes bleues aux électrodes en vis-à-vis ($l_y = l_z = d_x = D = 100 \mu\text{m}$).

La figure IV.32 compare les variations de ΔR_e et $\Delta R_{e, \text{norm}}$ en fonction de la taille de la microparticule entre les deux configurations d'électrodes. Les variations ΔR_e sont plus importantes dans le cas des électrodes côte-à-côte quelle que soit la taille de la microparticule mais la différence entre les valeurs de $\Delta R_{e, \text{norm}}$ n'est pas significative pour donner une

préférence à une configuration ou à une autre pour améliorer la sensibilité des mesures expérimentales.

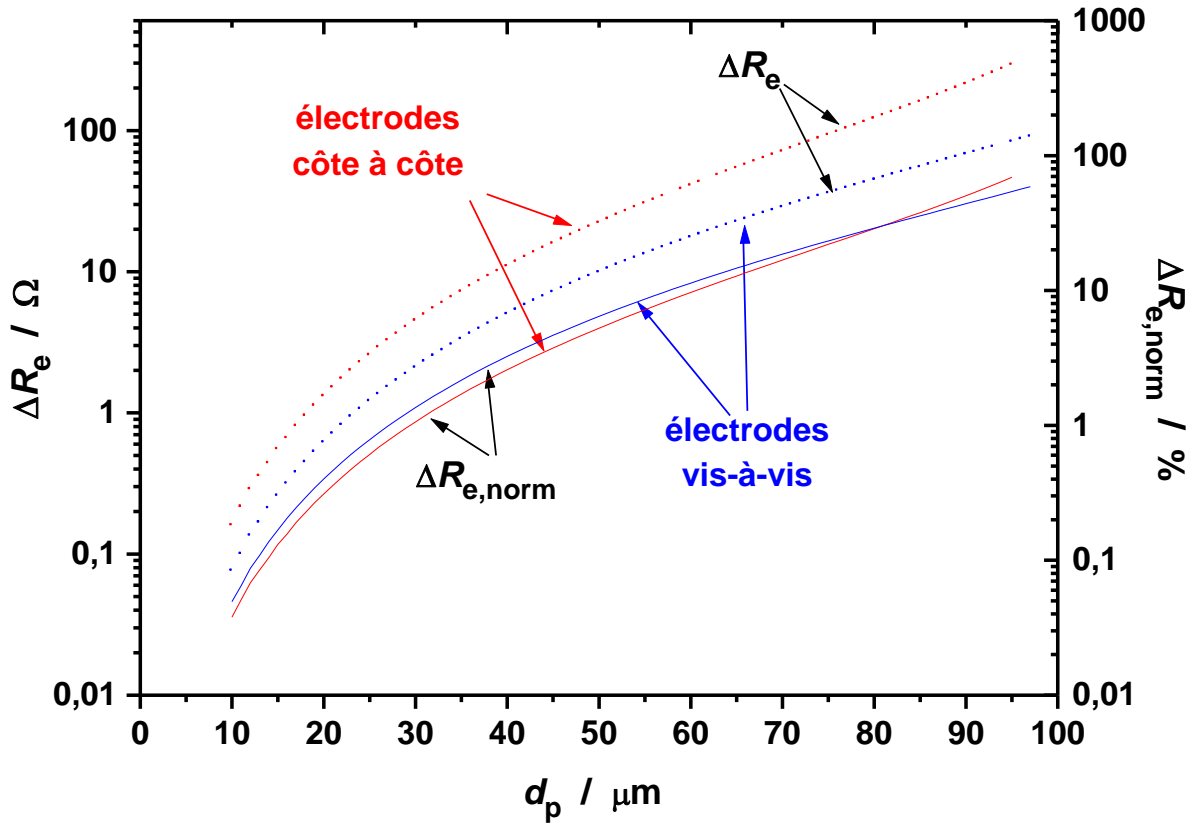


Figure IV.32 : Valeurs de ΔR_e et $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la taille des microparticules isolantes placées au centre du canal ($x = y = z = 0$). Les courbes rouges correspondent aux électrodes côte-à-côte et les courbes bleues aux électrodes en vis-à-vis ($l_y = l_z = d_x = D = 100 \mu m$).

La double couche électrochimique présente à la surface des électrodes a été prise en compte pour les deux configurations d'électrodes pour voir son influence sur le module de l'impédance en haute fréquence. Comme indiqué dans le chapitre III, les variations de la résistance d'électrolyte dans le système microfluidique sont calculées à partir des mesures des variations du module de l'impédance à 100 kHz en divisant ces dernières par le cosinus de l'angle de phase de l'impédance. Pour comparer la performance des mesures lorsqu'on utilise un signal d'excitation de fréquence 100 kHz, les diagrammes de Nyquist de l'impédance simulée ont été tracés pour les deux configurations (figure IV.33). La valeur de C_{dl} a été prise égale à $5 \mu F/cm^2$ suite aux mesures d'impédance du dispositif microfluidique dans la partie expérimentale (cf.§V.2.1).

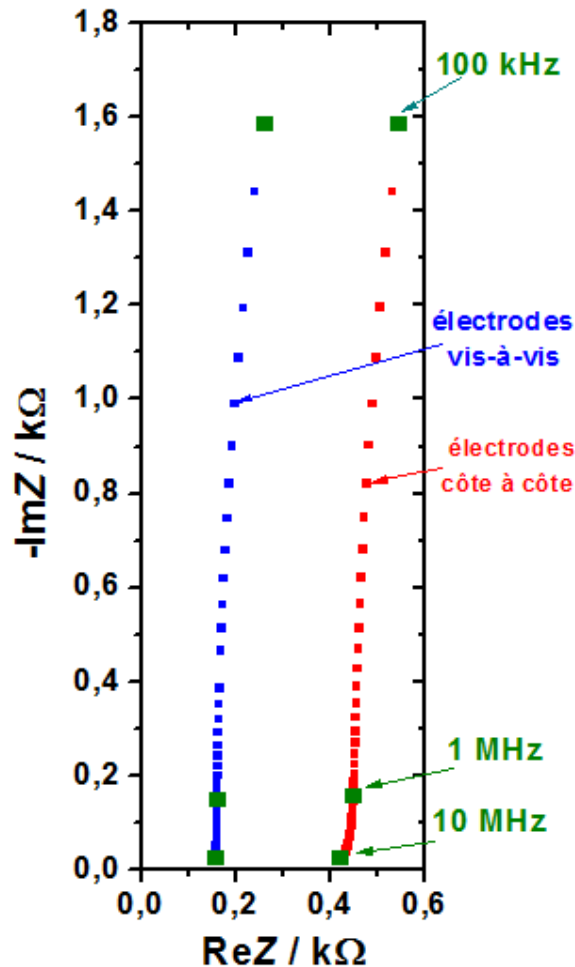


Figure IV.33 : Diagrammes de Nyquist en haute fréquence de l'impédance entre les 2 électrodes du système microfluidique pour les 2 configurations d'électrodes.

Il faut noter que les simulations numériques ont été réalisées en considérant l'existence de la double couche électrochimique sur une seule électrode, celle où le potentiel est égal à zéro. La simulation ne prend donc pas en compte la présence des capacités parasites dues à la proximité des électrodes de mesure et aux câbles de mesure. De plus, le circuit équivalent utilisé, qui est semblable à celui de la figure IV.3, n'explique pas la légère déviation de l'impédance entre les deux électrodes côte-à-côte en très haute fréquence. Cette déviation provient sans doute de légères erreurs de calcul. Néanmoins, il est clair sur la figure précédente que la fréquence nécessaire pour obtenir la valeur de R_e est de l'ordre de 10 MHz pour les deux configurations. Cette valeur est égale à 155 Ω pour la configuration des électrodes en vis-à-vis alors qu'elle est égale à 425 Ω pour la configuration des électrodes côte-à-côte. A la fréquence de 100 kHz, qui sera utilisée dans la partie expérimentale, les valeurs du module de l'impédance sont très proches pour les deux configurations à quelques

ohms près (environ 1,6 k Ω) mais les angles de phase ($-80,87^\circ$ et $-71,01^\circ$) donnent un cosinus très faible pour les électrodes en vis-à-vis (0,1586 contre 0,3256 pour les électrodes côte-à-côte). Ceci permet de conclure que du point de vue des mesures expérimentales, il vaut mieux utiliser des électrodes côte-à-côte pour minimiser l'influence de l'angle de phase.

CONCLUSION

Le modèle utilisé dans ce travail de thèse, qui est basé sur la résolution numérique des équations de Maxwell par la méthode des éléments finis, a pour but d'étudier l'influence de la présence d'une particule entre deux électrodes immergées dans un milieu conducteur sur la résistance d'électrolyte entre ces électrodes. Il a été validé par des tests préliminaires qui ont consisté à modéliser deux problèmes physiques simples et à comparer les résultats obtenus par éléments finis avec ceux obtenus au LISE par H. Bouazaze par la méthode de collocation mathématique dans l'étude de la variation de R_e induite par la présence d'une sphère isolante sur la surface d'une électrode à disque.

Ce modèle a été tout d'abord utilisé pour étudier l'influence de tous les paramètres géométriques jouant sur la résistance d'électrolyte dans une cellule électrochimique où les électrodes sont de taille millimétrique. Une méthode a alors été développée pour caractériser des billes isolantes ou très conductrices de taille millimétrique. Le modèle a ensuite été appliqué pour modéliser les variations de R_e dues à une microparticule sphérique isolante présente dans deux dispositifs microfluidiques dont l'un d'entre eux a été utilisé dans la partie expérimentale. L'influence de quatre paramètres, à savoir la taille et la position de la particule dans le canal fluide, a été étudiée afin d'élaborer une expression empirique permettant de déterminer le diamètre de la particule à partir de la mesure des variations de R_e qu'elle provoque. Les simulations ont montré que l'amplitude de ces variations de R_e était proportionnelle au cube du diamètre de la particule, aussi bien pour les particules de taille millimétrique que celles de taille micrométrique.

Une étude de l'influence des paramètres géométriques, tels que les dimensions du canal fluide ainsi que celles des microélectrodes et de la distance entre elles, sur les variations de R_e a ensuite été réalisée. Elle permettra d'optimiser ces paramètres pour la détection et la caractérisation de particules de taille donnée dans un système microfluidique.

La comparaison entre deux dispositifs microfluidiques, l'un avec des électrodes placées en vis-à-vis, l'autre avec des électrodes placées côte-à-côte, montre que les deux configurations donnent des amplitudes de variations ΔR_e très proches. Etant donné que la fabrication de la configuration avec les électrodes en vis-à-vis présente des difficultés, ainsi qu'il a été mentionné dans le chapitre II, il est préférable de travailler avec des électrodes côte-à-côte en optimisant des dimensions du dispositif microfluidique selon la taille de particules à détecter.

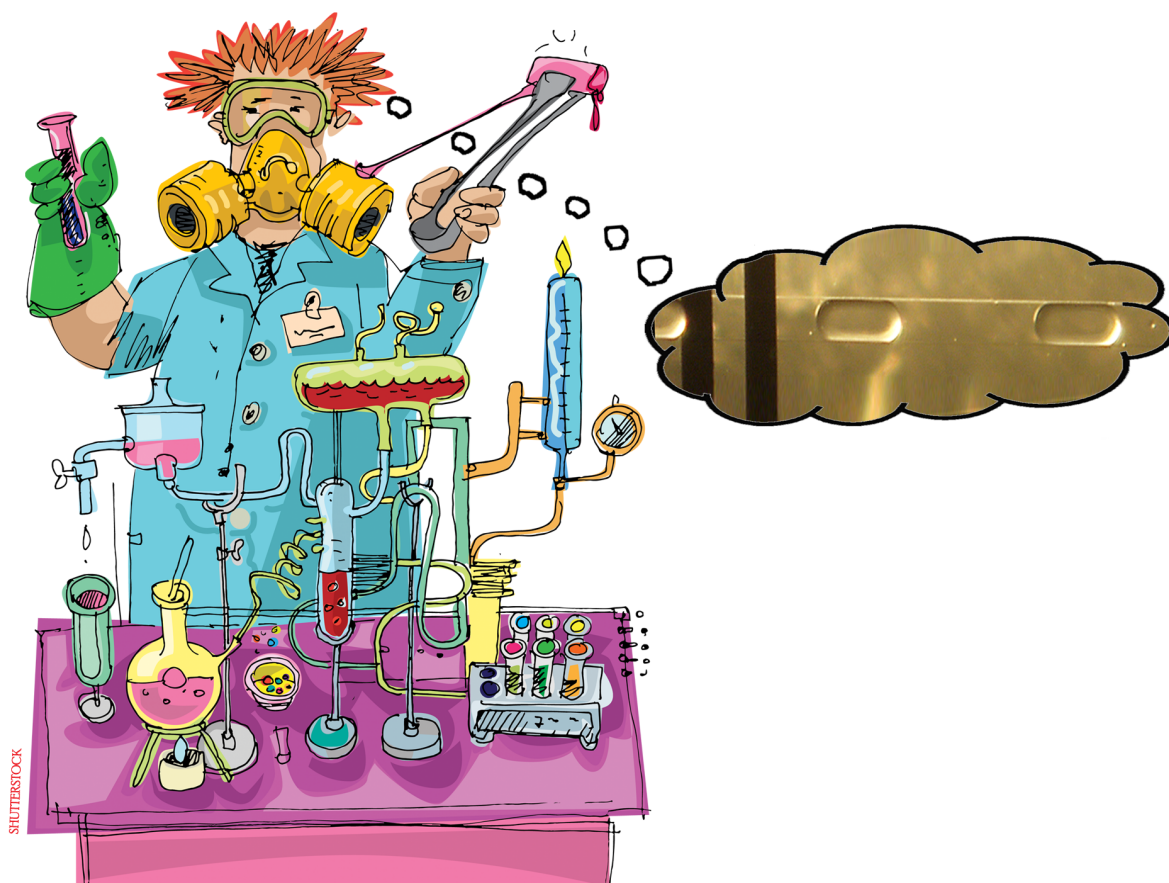
RÉFÉRENCES

- [IV-1] K. Martin, J. M. Niloy, P. Helmut, *Geometric Modeling in Shape Space*, ACM Transactions on Graphics (SIGGRAPH) 26 (2007) 1–8.
- [IV-2] P. Lindstrom, V. Pascucci, *Visualization of large terrains made easy*, Visualization Proceedings (2001) 363–574.
- [IV-3] P. Mullen, K. Crane, D. Pavlov, Y. Tong, M. Desbrun, *Energy-preserving integrators for fluid animation*, ACM Trans. Graph. 28 (2009) 1–8.
- [IV-4] J. Li, Y. Chen, *Analysis of a time-domain finite element method for 3-D Maxwell's equations in dispersive media*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 195 (2006) 4220–4229.
- [IV-5] M. Duruflee, *Intégration numérique et éléments infinis d'ordre élevé appliqués aux équations de Maxwell en régime harmonique*, Thèse Université Paris Dauphine soutenue le 7 février 2006.
- [IV-6] H. V. Der Vorst *BI-CGSTAB: A fast and smoothly converging variant of BI-CG for the solution of nonsymmetric linear systems*, Siam J. Sci. Stat. Comput. 13 (1992) 631–644.
- [IV-7] H. Bouazaze, J. Fransaer, F. Huet, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrolyte-resistance change due to an insulating sphere in contact with a disk electrode*, Electrochim. Acta 55 (2010) 1645–1655.
- [IV-8] P. J. Sides, C. W. Tobias, *Primary potential and current distribution around a bubble on an electrode*, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 288–291.
- [IV-9] J. Fransaer, J. P. Celis, J. R. Roos, *Variations in the flow of current to disk electrodes caused by particles*. J. Electroanal. Chem. 391 (1995) 11–28.
- [IV-10] R. W. DeBlois and C. P. Bean, *Counting and Sizing of Submicron Particles by the Resistive Pulse Technique*, Review of Scientific Instruments 41 (1970) 909-916.
- [IV-11] V. Bouet, J. Fransaer, F. Huet, G. Maurin, J. P. Célis, *Electrochemical resistance noise during composite plating*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 436–446.
- [IV-12] A.T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, *Influence on the electrolyte resistance of the contact angle of a bubble attached to a disk electrode*, J. Electroanal. Chem. 737 (2015) 114–122.

CHAPITRE

V

ETUDE EXPERIMENTALE sur la DETECTION et CARACTERISATION de BILLES ou PARTICULES



V. ETUDE EXPERIMENTALE SUR LA DETECTION ET CARACTERISATION DE BILLES OU PARTICULES

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail de thèse pour détecter et caractériser des billes et des particules à diverses échelles par la technique du bruit électrochimique. Les résultats seront comparés à ceux obtenus par la simulation numérique présentés dans le chapitre précédent pour des billes de taille millimétrique ainsi que des gouttelettes d'huile et des bulles d'air de taille micrométrique.

V.1. DETECTION ET CARACTERISATION DE BILLES DE TAILLE MILLIMETRIQUE

Le but de cette première partie du travail est de montrer la possibilité d'utiliser le bruit électrochimique comme technique alternative pour la détection et la caractérisation de billes de taille millimétrique. On a choisi de travailler à l'échelle macroscopique dans un premier temps avant de passer à l'échelle microscopique dans un deuxième temps, pour simplifier les conditions expérimentales et mettre au point la méthode de caractérisation pendant qu'en parallèle on tentait de fabriquer le dispositif microfluidique contenant des électrodes en vis-à-vis avec les difficultés exposées au chapitre II. Les expériences ont consisté à faire tomber des billes modèles de taille millimétrique entre deux électrodes à disque immergées dans un électrolyte, le passage de ces billes devant les électrodes générant des variations ΔR_e de la résistance d'électrolyte. La mesure de ces variations au moyen du dispositif électronique décrit dans le paragraphe III.2.2 donne alors des informations sur la taille et la vitesse de la bille passant entre les électrodes.

Les expériences ont été réalisées dans un cristalliseur de 17 cm de diamètre et de 9 cm de hauteur contenant comme électrolyte une solution d'acide sulfurique de concentration 0,7 M dont la conductivité, mesurée expérimentalement à l'aide d'un conductimètre (Meterlab CDM230), était de 28 S/m. Il faut noter que la température a une influence sur la valeur de la conductivité et que la température de la pièce d'expériences n'était pas contrôlée. Pour que la variation de température et donc de la conductivité lors des expériences n'ait pas d'effet sur les mesures, la conductivité était ajustée de temps en temps à la valeur de 28 S/m en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'eau distillée. Chaque électrode est la section droite d'un barreau de platine de diamètre $d_e = 5$ mm dont la surface latérale était recouverte de

résine cataphorétique isolante puis d'une résine époxy. La section droite des électrodes a été polie avec des papiers de SiC de granulométrie 600 puis 1200. Chaque électrode est insérée dans un support en téflon et affleure à la surface plane du support. Les deux électrodes sont positionnées face-à-face à une distance D de 20 mm l'une de l'autre, l'ensemble étant placé au centre du cristalliseur. Les coordonnées cartésiennes (x, y, z) utilisées dans ce sous chapitre sont choisies comme dans le chapitre précédent (figure IV.7) où x, y, z représentent les coordonnées du centre de la bille respectivement sur l'axe horizontal dans le plan des électrodes, l'axe perpendiculaire au plan des électrodes et l'axe vertical sur lequel les billes tombent. Pour s'assurer que les billes tombent à une position bien définie en x et y entre les deux électrodes, des tubes de diamètre adapté à chacune des billes ont été placés au-dessus de la cellule pour servir de guides. De plus, la partie basse des tubes a été immergée dans la solution afin d'éviter toute perturbation du trajet de la bille tombante lors du contact avec l'électrolyte.

La figure V.1 montre une mesure d'impédance réalisée par analyse spectrale avec le Maxion pour déterminer l'ordre de grandeur de la valeur de la résistance d'électrolyte R_e . Cette valeur, qui est égale à environ 5Ω (point où la courbe coupe l'axe des abscisses), sert à optimiser le réglage de la mesure des variations ΔR_e de la résistance d'électrolyte. La résistance R_m de mesure du courant sur laquelle la réponse du signal d'excitation est prélevée, a donc été choisie du même ordre de grandeur (10Ω). L'amplitude du signal d'excitation à $f = 100 \text{ kHz}$ était de 60 mV_{c-c} et les gains ont été choisis pour que l'amplitude du signal avant la diode (figure III.7) soit de l'ordre de $3-4 \text{ V}_{c-c}$ afin d'obtenir une courbe de calibrage $v_{R_e}(1/r)$ linéaire (figure III.8).

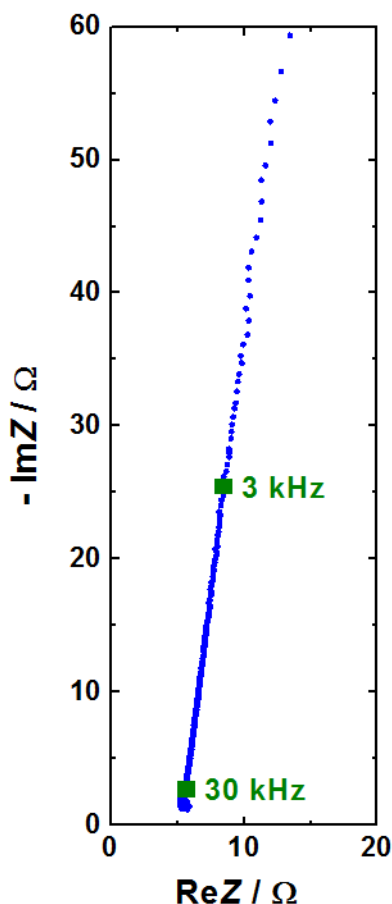


Figure V.1 : Diagramme de Nyquist de l'impédance des deux électrodes à disque de 5 mm de diamètre immergées dans une solution 0,7 M H_2SO_4 dont la conductivité est égale à 28 S/m.

V.1.1. CAS DES BILLES ISOLANTES PASSANT AU MILIEU DES ELECTRODES

Des billes sphériques isolantes de différents diamètres (3, 5, 6, 8 et 10 mm) ont été utilisées. Ces billes étaient en alumine (Al_2O_3 , Goodfellow) avec une tolérance sur le diamètre de $\pm 2,5 \mu m$, à l'exception de celles de diamètre 8 mm qui étaient en polytetrafluoroéthylène. Les tubes jouant le rôle de guide ont été installés de sorte que les billes tombaient sur l'axe Oz ($x = y = 0$).

V.1.1.1. DETECTION PAR LA TECHNIQUE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE

L'acquisition dans le domaine temporel des variations de la résistance d'électrolyte a été réalisée en mode ZRA, comme indiqué dans le chapitre III.2.2, pendant la chute des billes

entre les électrodes. La figure V.2 montre un transitoire $v_{R_e}(t)$ enregistré pour chaque taille de bille. La fréquence d'échantillonnage était de 20 kHz pour les billes de diamètres 6 et 10 mm et de 1 kHz pour les billes de diamètres 3, 5 et 8 mm. La figure V.2 montre que plus la fréquence d'échantillonnage est élevée, plus le bruit de fond est important.

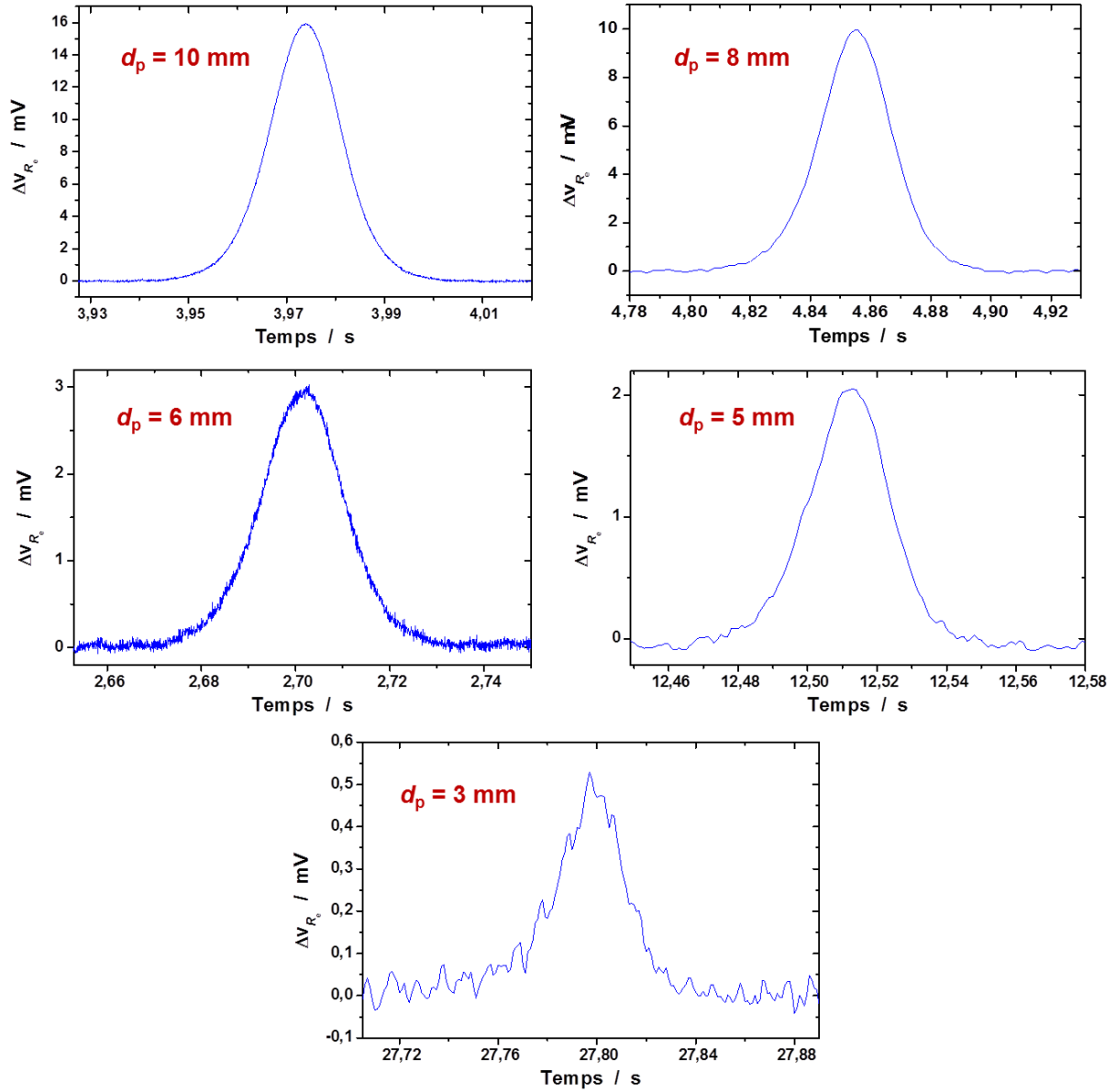


Figure V.2 : Variations de v_{R_e} dues aux passages de billes de 10, 8, 6, 5 et 3 mm de diamètre tombées selon l'axe Oz entre les deux électrodes ($x = y = 0$).

L'influence de la taille de la bille sur l'amplitude du transitoire est très significative. Pour la bille de 3 mm de diamètre, le rapport entre l'amplitude du transitoire et le bruit de fond est important, ce qui nécessite un traitement du signal d'acquisition pour éliminer l'influence des fréquences du secteur (50 Hz et harmoniques). Un filtrage numérique passe-

bas de fréquence de coupure 40 Hz a été appliqué sur le signal d'acquisition v_{R_e} . Le résultat du filtrage présenté sur la figure V.3 montre bien que le bruit parasite provenait des fréquences du secteur puisque le signal est maintenant très propre. Il sera visiblement plus difficile de caractériser des billes de diamètre inférieur à 3 mm avec ce montage expérimental ($D = 20$ mm, $d_e = 5$ mm) si l'on n'arrive pas à diminuer le bruit de fond de ces mesures en blindant davantage le montage expérimental. Une autre solution consiste à utiliser des électrodes plus petites et plus proches l'une à l'autre.

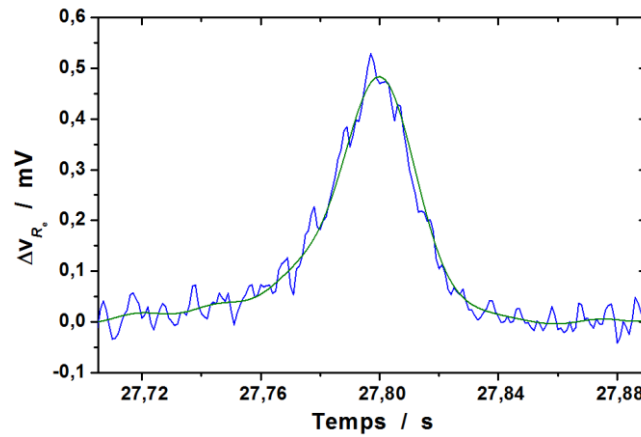


Figure V.3 : Transitoire $v_{R_e}(t)$ dû au passage d'une bille de 3 mm entre les deux électrodes. La courbe verte est obtenue par filtrage passe-bas numérique à 40 Hz.

V.1.1.2. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

Après avoir effectué la procédure de calibrage pour déterminer la valeur des constantes b et d , les équations (III.6) et (III.8) ont été utilisées pour convertir les valeurs de $\Delta v_{R_e}(t)$ en valeurs de $\Delta R_e(t)$ (figure V.4, courbes bleues). Le modèle empirique élaboré à partir des simulations numériques présentées dans le sous-chapitre IV.3.6 a été également utilisé pour comparer les résultats expérimentaux aux résultats théoriques. La variable z dans l'équation (IV.26), qui représente la hauteur de la bille dans son trajet devant les électrodes, a été remplacée par $v(t_0 - t)$, où v est la vitesse de chute de la bille et t_0 représente l'instant auquel la bille passe à la position verticale $z = 0$:

$$\Delta R_e(x, v, t_0, d_p) = \frac{0,0668 + 0,0081 \sqrt{x^2 + v^2(t_0 - t)^2}}{1 + 0,43851 \times 10^{0,17578 \sqrt{x^2 + v^2(t_0 - t)^2}}} \left(\frac{d_p}{6} \right)^{3,05} \quad (V.1)$$

La figure V.4 montre un excellent accord entre les courbes théoriques (en rouge) calculées avec l'équation V.1 et les courbes expérimentales (en bleu). Il est même difficile de les distinguer surtout dans le cas des grosses billes. Les paramètres d'ajustement x , v , t_0 et d_p sont présentés dans le tableau V.1.

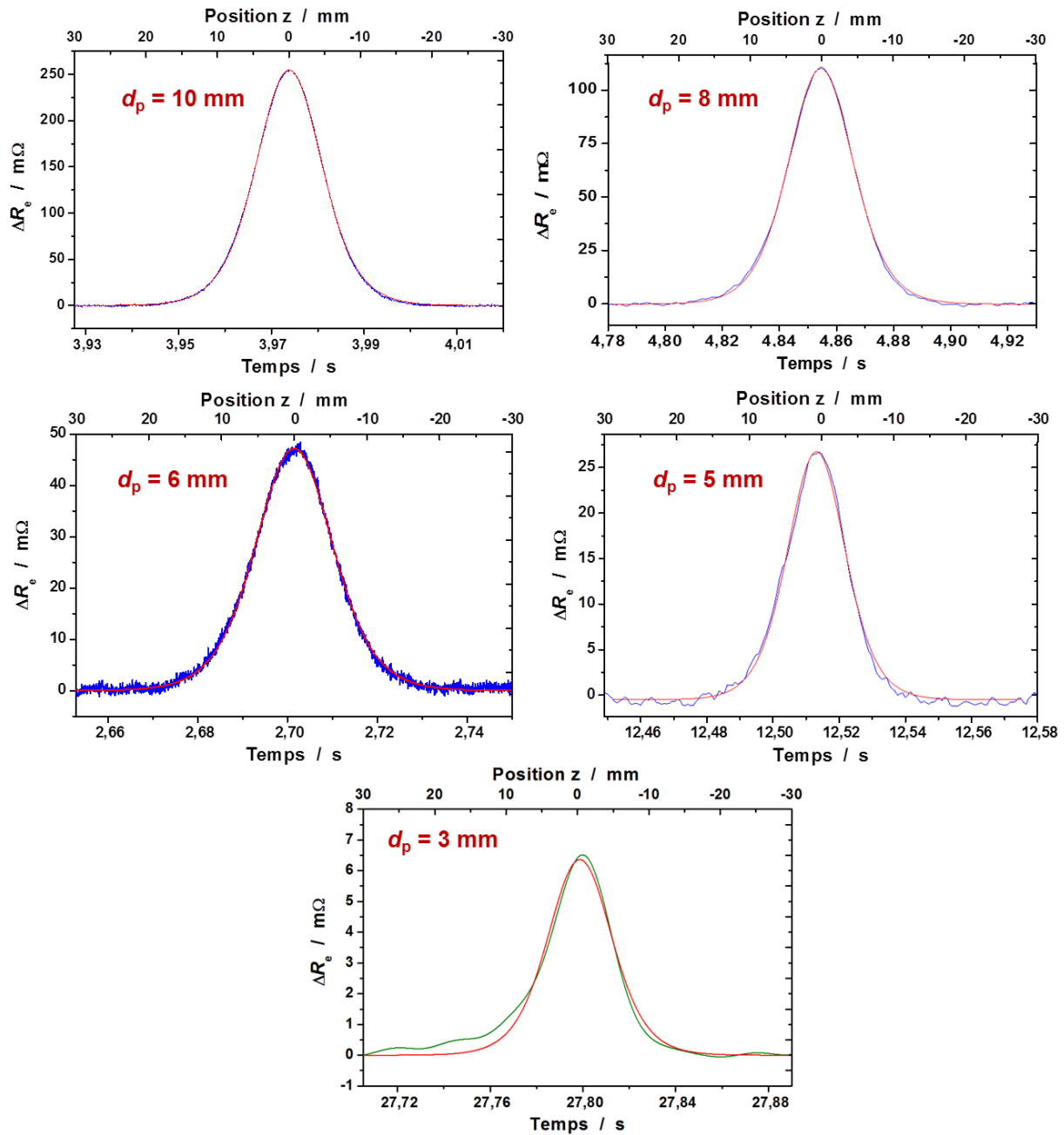


Figure V.4 : Variations de R_e dues aux passages entre les deux électrodes des billes de diamètre 10, 8, 6, 5 (courbes bleues) et 3 mm (courbe verte après filtrage). Les courbes rouges représentent les courbes théoriques calculées avec l'équation (V.1).

Diamètre de la bille (mm)	10	8	6	5	3
x (mm)	0,0867	0,007	0,142	0,059	0,126
t_0 (s)	3,9738	4,855	2,7014	12,512	27,799
v (mm s ⁻¹)	632,66	386,67	520,53	407,02	324,37
d_p (mm)	10,488	8,053	6,033	5,015	3,128

Table V.1 : Paramètres obtenus par ajustement des courbes de la figure V.4 avec l'équation (V.1).

L'ajustement montre des valeurs de x proches de zéro pour les différents diamètres de billes ce qui correspond bien aux conditions de la procédure expérimentale. Par ailleurs, en considérant que le point de départ de la bille est assez loin des électrodes, la vitesse de la bille devrait être constante lorsqu'elle passe entre les électrodes. Ceci est bien confirmé par la parfaite symétrie des transitoires $\Delta R_e(t)$.

Les diamètres des billes estimés sont en bon accord avec les diamètres réels des billes. L'erreur est inférieure à 5 %, ce qui est bien si l'on considère que la position de la bille en x et y n'était pas parfaitement contrôlée pendant sa chute. Des valeurs non nulles de x conduisent à des valeurs plus faibles de ΔR_e (figure IV.9) alors que des valeurs non nulles de y donnent des valeurs plus fortes de ΔR_e (figure IV.10). À titre d'exemple, et d'après les simulations du chapitre IV, une valeur de ± 1 mm de y explique le diamètre surestimé de 10,488 mm pour la bille de diamètre réel 10 mm. Notons également que l'équation (IV.27), qui donne directement le diamètre de la bille à partir de l'amplitude maximale du transitoire de R_e , permet d'obtenir les mêmes résultats pour d_p que par l'ajustement du transitoire avec l'équation (V.1).

Pour assurer la reproductibilité des résultats, au moins six mesures ont été réalisées pour chaque taille de bille tombant sur la verticale $x = y = 0$. La valeur de $\Delta R_{e,max}$, qui représente l'amplitude maximale du transitoire a été déterminée pour chaque mesure et ensuite normalisée par la valeur moyenne de R_e . Il est important de rappeler que cette dernière est obtenue par l'équation (III.6) à partir de la valeur prélevée à la sortie v_{R_e} du dispositif de mesure avant l'amplificateur de gain G_3 (figure III.7). L'écart-type de la variation maximale normalisée, $\Delta R_{e,norm,max}$, a été calculée pour chaque taille en utilisant la formule :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_n (\Delta R_{e,norm,max} - \overline{\Delta R_{e,norm,max}})^2} \quad (V.2)$$

où n est le nombre des expériences et $\overline{\Delta R_{e,norm,max}}$ est la moyenne des valeurs $\Delta R_{e,norm,max}$.

La figure V.5 montre les valeurs expérimentales et théoriques de $\Delta R_{e,norm,max}$ en fonction du diamètre de la bille. L'erreur est de l'ordre de 4-5% pour tous les diamètres, ce qui montre que l'origine de l'erreur ne vient pas de la performance des mesures de R_e , sinon elle serait être plus importante pour les petites billes. L'erreur vient probablement du fait que les billes ne tombent pas exactement sur la ligne verticale $x = y = 0$ entre les deux électrodes. Toutes les valeurs expérimentales de $\Delta R_{e,norm,max}$ sont en bon accord avec les valeurs théoriques comme le montre la figure V.5.

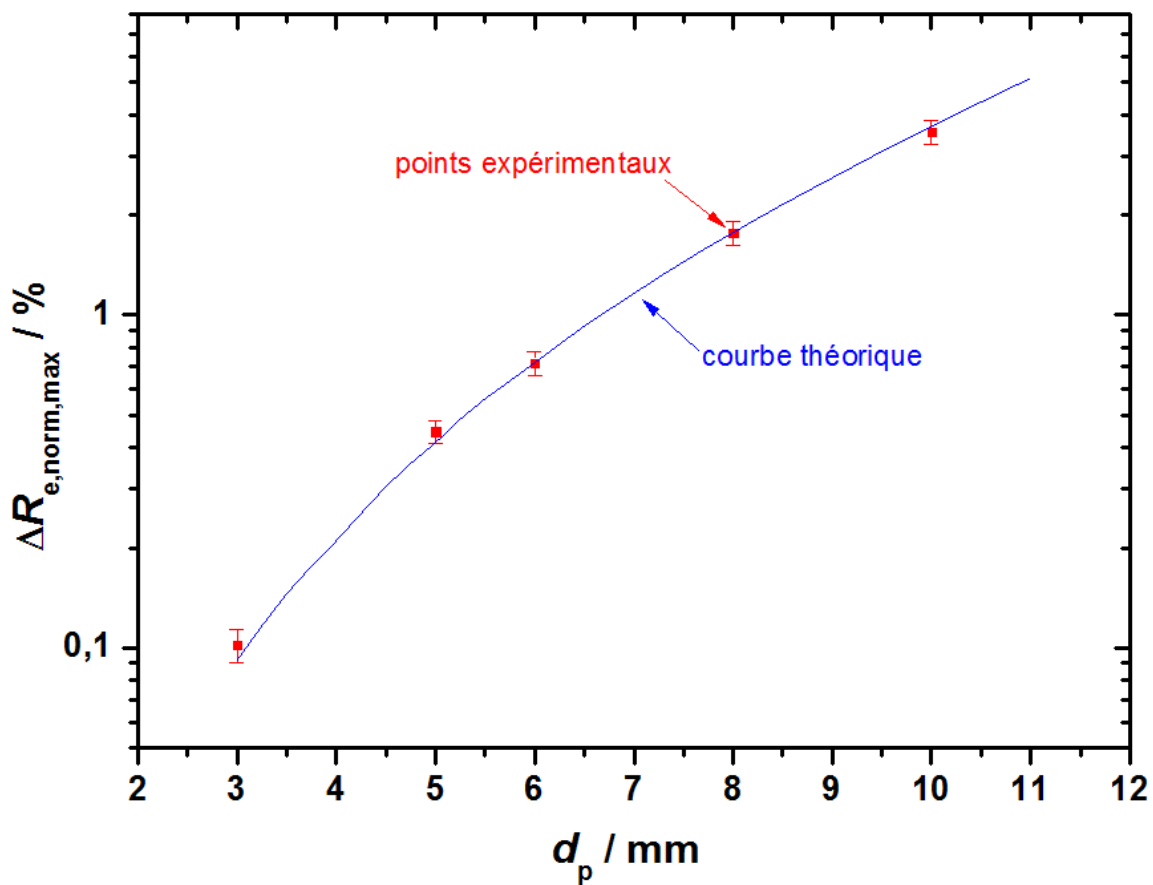


Figure V.5 : Valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta R_{e,norm,max}$ en fonction du diamètre d'une bille isolante se trouvant en $x = y = z = 0$ ($d_e = 5$ mm et $D = 20$ mm). Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart-type de six mesures.

Cet excellent accord entre la théorie et les résultats expérimentaux montre qu'à partir des mesures des variations de la résistance d'électrolyte provoquées par les passages des billes isolantes, la taille de ces dernières peut être déterminée. Comme il a été indiqué ci-dessus, la détermination du diamètre de la bille se fait simplement à partir de l'amplitude maximale du transitoire de R_e avec l'équation (IV.23).

V.1.1.3. ÉTUDE THEORIQUE DE LA VITESSE DES BILLES

La mesure de la vitesse des billes en utilisant une technique non optique comme le bruit électrochimique peut être intéressante pour certaines applications. En effet, l'ajustement des transitoires de R_e donne non seulement la taille et la position x de la bille mais également sa vitesse, comme le montre le paragraphe précédent (table V.1). Une étude théorique sur la vitesse de la bille tombant selon l'axe vertical est abordée dans ce paragraphe pour analyser les valeurs de vitesse obtenues dans l'ajustement des transitoires. La table V.2 regroupe les résultats des calculs.

Owen *et al.* [V-1] ont montré que la vitesse d'une bille est approximativement proportionnelle à la racine carrée de son rayon dans le cas des nombres de Reynolds élevés ($Re > 1000$). Cela vient du fait que les forces de traînée lors de la chute d'une bille sont proportionnelles au carré de la vitesse de la bille dans ce cas. Les billes que nous avons utilisées présentent effectivement un nombre de Reynolds élevé lorsqu'elles tombent dans l'électrolyte selon la table V.2. Ce nombre a été calculé pour toutes les billes par l'équation suivante:

$$Re = \frac{\rho_e d_p v}{\eta} \quad (V.3)$$

où ρ_e et η sont la densité et la viscosité dynamique de l'électrolyte respectivement ($\rho_e = 1,04 \text{ g cm}^{-3}$ et $\eta = 1,0 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La vitesse terminale des billes tombantes a également été calculée selon l'équation :

$$v_{\text{ter}} = \sqrt{\frac{4 g d_p}{3 C_x} \left(\frac{\rho_e}{\rho} - 1 \right)} \quad (V.4)$$

où $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur sur la Terre, ρ est la masse volumique de la bille ($\rho = 3,95 \text{ g cm}^{-3}$ pour les billes en alumine et $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ pour la bille en plastique) et C_x représente le coefficient de traînée qui dépend du nombre de Reynolds selon la relation : [V-4]

$$C_x \approx \frac{24}{Re} + \frac{6}{1 + \sqrt{Re}} + 0,4 \quad (\text{V.5})$$

Diamètre de la bille (mm)	10	8	6	5	3
$v \text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	632,66	386,67	520,53	407,02	324,37
$v / \sqrt{\text{rayon de la bille}} \text{ (mm}^{1/2} \text{ s}^{-1}\text{)}$	282,9	193,34	300,5	257,4	264,8
Nombre de Reynolds, Eq. (V.3)	6580	3220	3250	2120	1010
C_x , Eq. (V.5)	0,477	0,511	0,511	0,539	0,607
$v_{\text{ter}} \text{ (mm s}^{-1}\text{)}, \text{ Eq. (V.4)}$	876	517,48	656	583	425

Table V.2 : Vitesse des billes obtenues par ajustement des transitoires de R_e par l'équation (V.1), nombre de Reynolds, coefficient de traînée et vitesse terminale théorique des billes.

On peut noter dans la table V.2 que les vitesses terminales calculées sont plus importantes de 30 à 40 % que les vitesses mesurées à partir des transitoires de R_e , pour ces billes de taille non négligeable devant la distance $D = 20 \text{ mm}$ entre les électrodes. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les effets de proximité des parois du canal n'ont pas été pris en compte dans le calcul de la vitesse théorique, et donc que la valeur du coefficient de traînée est probablement sous-estimée. On peut noter aussi dans la table V.2 que les vitesses mesurée et terminale de la bille en plastique sont plus faibles que celles des billes en alumine du fait de sa masse volumique plus faible.

V.1.2. CAS DES BILLES ISOLANTES PASSANT PRES D'UNE ELECTRODE

Les billes isolantes de diamètre 6 mm ont aussi été utilisées pour tester les résultats des simulations numériques dans des conditions très différentes, à savoir lorsqu'elles ne tombent pas au centre $x = y = 0$ du canal mais qu'elles tombent près d'une électrode ($y = 7 \text{ mm}$, figure IV.10.a). La figure V.6 montre plusieurs transitoires de R_e lors du passage de ces billes dans la position $x = 0, y = 7 \text{ mm}$ (contact avec la surface d'une des électrodes). On peut remarquer un accord assez bon entre les valeurs de R_e mesurées et celles issues des

simulations numériques dans ces conditions où l'amplitude maximale des transitoires est beaucoup plus élevée que lorsque les billes passent au milieu des électrodes ($1,2 \Omega$ contre $50 \text{ m}\Omega$ dans la figure V.4). Une petite différence peut toutefois être remarquée (figures V.6.a et c). Elle peut s'expliquer aisément par le fait qu'il est difficile en pratique de s'assurer que les billes touchent réellement la surface de l'électrode lors de la chute.

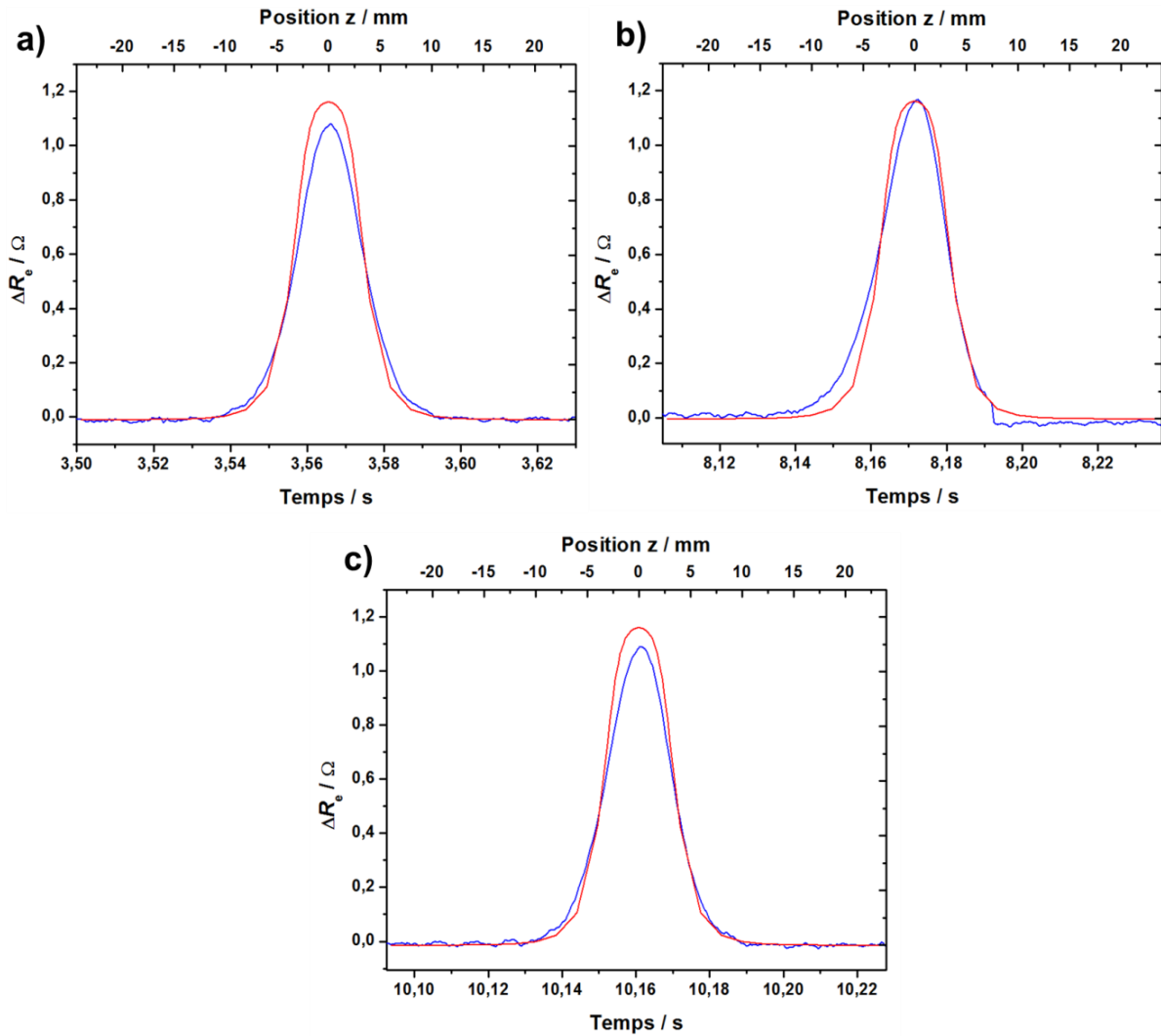


Figure V.6 : Variations ΔR_e dues aux passages des billes de diamètre 6 mm (courbes bleues) lorsqu'elles touchent une des deux électrodes ($y = 7 \text{ mm}$). Les courbes rouges représentent les transitoires théoriques obtenus par la simulation numérique (figure IV.10.a).

V.1.3. CAS DES BILLES METALLIQUES

Des billes sphériques métalliques de différents diamètres (3, 5, 6, 8 et 10 mm) ont également été utilisées pour tester les simulations numériques dans d'autres conditions. Les variations de R_e sont dans le sens négatif comme prévu puisque les billes sont plus conductrices que l'électrolyte. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux des simulations numériques comme le montre, à titre d'exemple, la figure V.7 pour une bille de diamètre 6 mm. On retrouve expérimentalement le fait que l'amplitude du transitoire de R_e est pratiquement le double de celle du transitoire dû à une bille isolante de même taille (figure V.4).

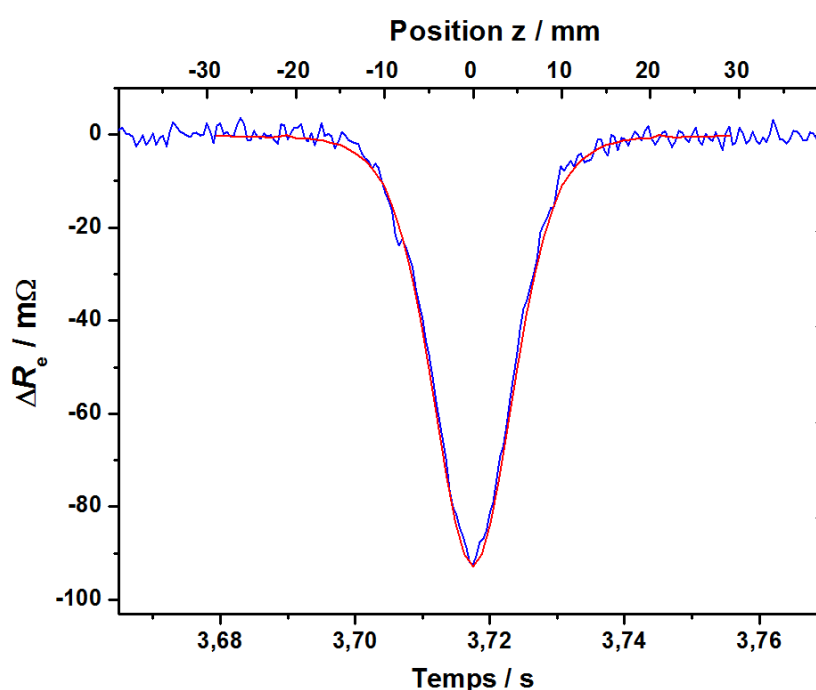


Figure V.7 : Variations de R_e (courbe bleue) dues au passage d'une bille métallique de diamètre 6 mm entre deux électrodes immergées dans un électrolyte (H_2SO_4 0,7 M). La courbe rouge montre les variations de R_e calculées numériquement (figure IV.17).

V.2. DETECTION ET CARACTERISATION DE PARTICULES DE TAILLE MICROMETRIQUE

Le dispositif microfluidique contenant des microélectrodes placées côte-à-côte (figure II.11), dont la fabrication a été présentée dans le sous-chapitre II.6, a été utilisé pour la réalisation de cette partie du travail. La paire d'électrodes utilisée dans cette partie est celle de dimensions $d_x = D = 100 \mu m$.

V.2.1. MESURE DE L'IMPEDANCE DU DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE

Des mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide de l'interface diélectrique Solartron dans un domaine de fréquence allant de 0,1 Hz à 20 MHz. Le tracé du diagramme dans le plan de Nyquist (figure V.8) montre une boucle à très haute fréquence [4-20 MHz] qui correspond probablement à la capacité parasite des câbles de connexion ou bien à la faible distance entre les microélectrodes qui provoque un effet capacitif entre elles (figure V.8-b). L'impédance mesurée a été ensuite ajustée à l'aide du logiciel SIMAD sans prendre en compte cette boucle parasite. Le circuit équivalent contient, comme le montre la figure V.8-c, deux CPE dont l'un en haute fréquence (paramètres Q , α) correspond à la double couche électrochimique à la surface des électrodes de mesure et l'autre en basse fréquence (paramètres Q' , α') correspond à des phénomènes électrochimiques que l'on n'a pas encore expliqués.

Nous pouvons constater également que la fréquence de 100 kHz, qui est utilisée lors de la mesure de fluctuations de la résistance d'électrolyte, n'est pas suffisamment élevée pour négliger l'effet capacitif de la double couche dans ce dispositif microfluidique, comme il a été mentionné précédemment (cf. § III.3.1). La détermination de l'ordre de grandeur de la capacité équivalente à ce CPE est importante pour la réalisation des simulations numériques prenant en compte l'effet de la double couche pour comparer l'impédance en haute fréquence des dispositifs avec les électrodes côte-à-côte ou en vis-à-vis dans le sous-chapitre IV.5. Nous avons donc effectué un nouvel ajustement de l'impédance qui a porté uniquement sur la bande de fréquence [50 kHz – 1 MHz] avec un circuit équivalent simplifié du type $R_e + R_t // CPE$. Les valeurs ajustées sont les suivantes : $\alpha = 0,79$, $Q = 7,1 \times 10^{-9} \Omega^{-1} s^\alpha$, $R_e = 518 \Omega$ et $R_t = 26 k\Omega$. Pour remonter ensuite à la capacité équivalente du CPE en haute fréquence, nous avons employé l'équation de Brug [V-2] qui donne cette capacité à partir des caractéristiques (Q , α) du CPE et des résistances R_e et R_t :

$$C = Q^{(1/\alpha)} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (V.6)$$

La valeur de C donnée par cette équation et normalisée par la surface des électrodes est égale à $5 \mu F/cm^2$. Cette valeur a été utilisée lors des simulations numériques du sous-chapitre IV.5.

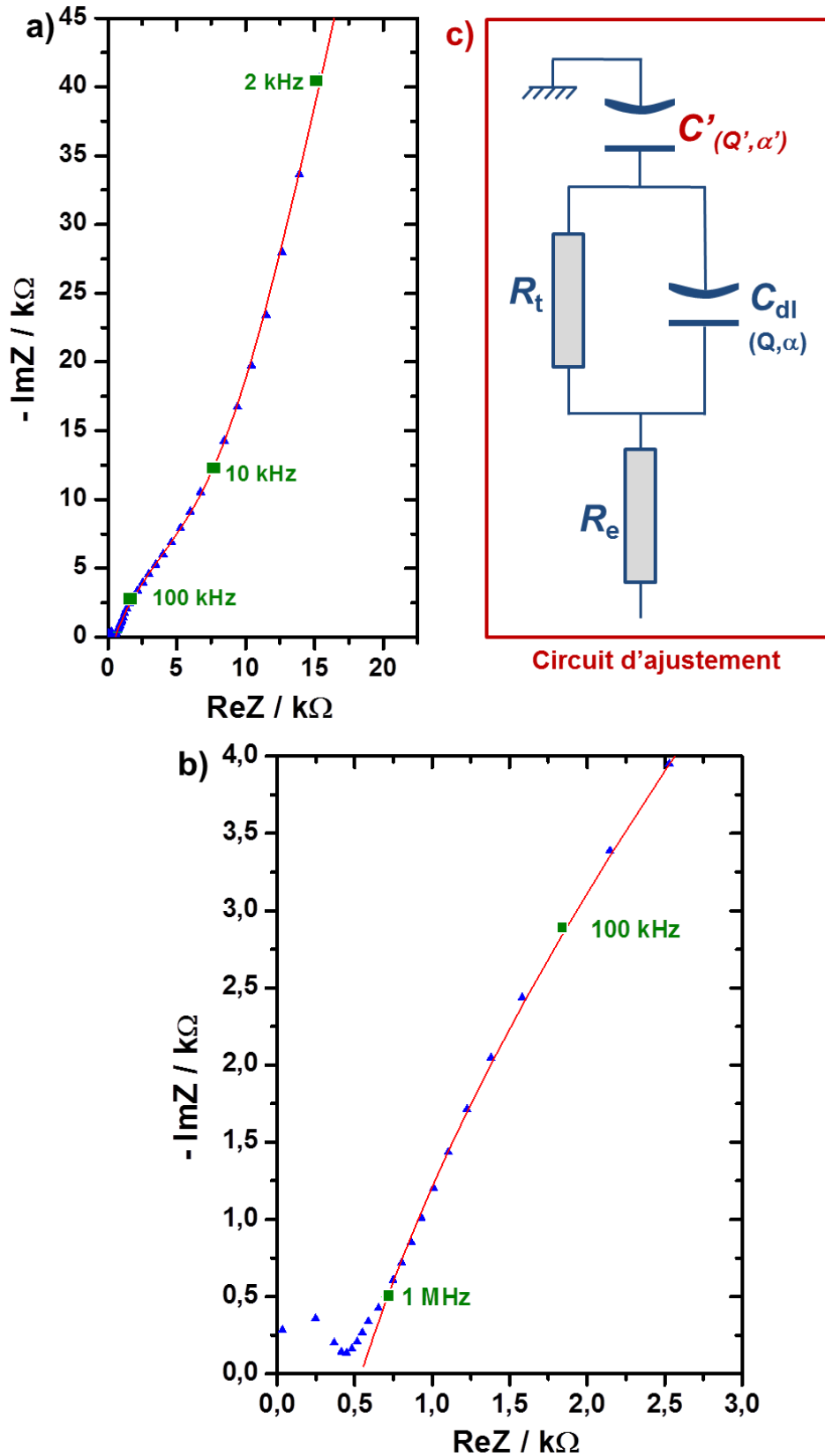


Figure V.8 : Diagramme de Nyquist de l'impédance en haute fréquence (a, b). La courbe rouge correspond à l'ajustement réalisé avec le circuit équivalent (c). Les paramètres d'ajustement sont : $R_e = 518 \Omega$, $R_t = 7523 \Omega$, $\alpha = 0,76$, $Q = 1,9 \times 10^{-8} \Omega^{-1} s^\alpha$, $\alpha' = 0,87$ et $Q' = 6,6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} s^{\alpha'}$.

V.2.2. CARACTERISATION DES GOUTTELETTES D'HUILE

Le dispositif microfluidique contenant des électrodes placées côte-à-côte (décrit dans le sous-chapitre II.6) a été utilisé pour générer des gouttelettes d'huile et des bulles d'air à la jonction en T entre la phase continue et la phase dispersée. Une solution d'acide sulfurique 1 M de conductivité 45,5 S/m a été utilisée comme électrolyte. La valeur de la conductivité a été ajustée en fonction des variations de la température ambiante en ajoutant quelques gouttes d'acide ou d'eau distillée. Le surfactant SDS 1% (dodécylsulfate de sodium) a été ajouté à la solution afin de faciliter la formation des gouttelettes d'huile en diminuant la tension interfaciale entre les deux phases. La phase dispersée était soit de l'air, soit de l'huile végétale de masse volumique $0,91 \text{ g cm}^{-3}$ et de viscosité cinétique $0,63 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Les deux phases ont été injectées dans les canaux à l'aide de pousse-seringues de marque RAZEL R99-E. Des tubes capillaires de diamètre interne 0,5 mm et de diamètre externe 1,59 mm ont été utilisés pour connecter les seringues contenant chaque phase aux entrées du microsystème. La taille des gouttelettes générées a été fixée en contrôlant les débits des phases continue et dispersée ainsi qu'en choisissant les entrées fluidiques conduisant aux branches de tailles différentes.

Une caméra digitale (Basler acA 1300-30uc) a été installée afin de filmer par-dessus le passage des gouttelettes ou des bulles à proximité des électrodes de détection. À partir des images enregistrées et à l'aide du logiciel « ImageJ », la taille des gouttelettes ou des bulles circulantes a été déterminée en prenant la moyenne de douze mesures de diamètre d'angle différent pour diminuer les erreurs dues aux reflets de lumière autour des gouttelettes et des bulles.

La figure V.9 montre une image d'une gouttelette d'huile de diamètre $86 \text{ }\mu\text{m}$ avant son arrivée près des électrodes de mesure ainsi que le transitoire expérimental de R_e correspondant à son passage au-dessus des électrodes (courbe bleue). L'équation (IV.32) a été utilisée pour ajuster ce transitoire en remplaçant x par $v(t-t_0)$ où v présente la vitesse de la gouttelette et t_0 le moment où la gouttelette passe à la position $x = 0$. La courbe rouge présente l'ajustement réalisé avec les paramètres : $d_p = 86,51 \text{ }\mu\text{m}$, $t_0 = 23,843 \text{ s}$ et $v = 279,1 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$.

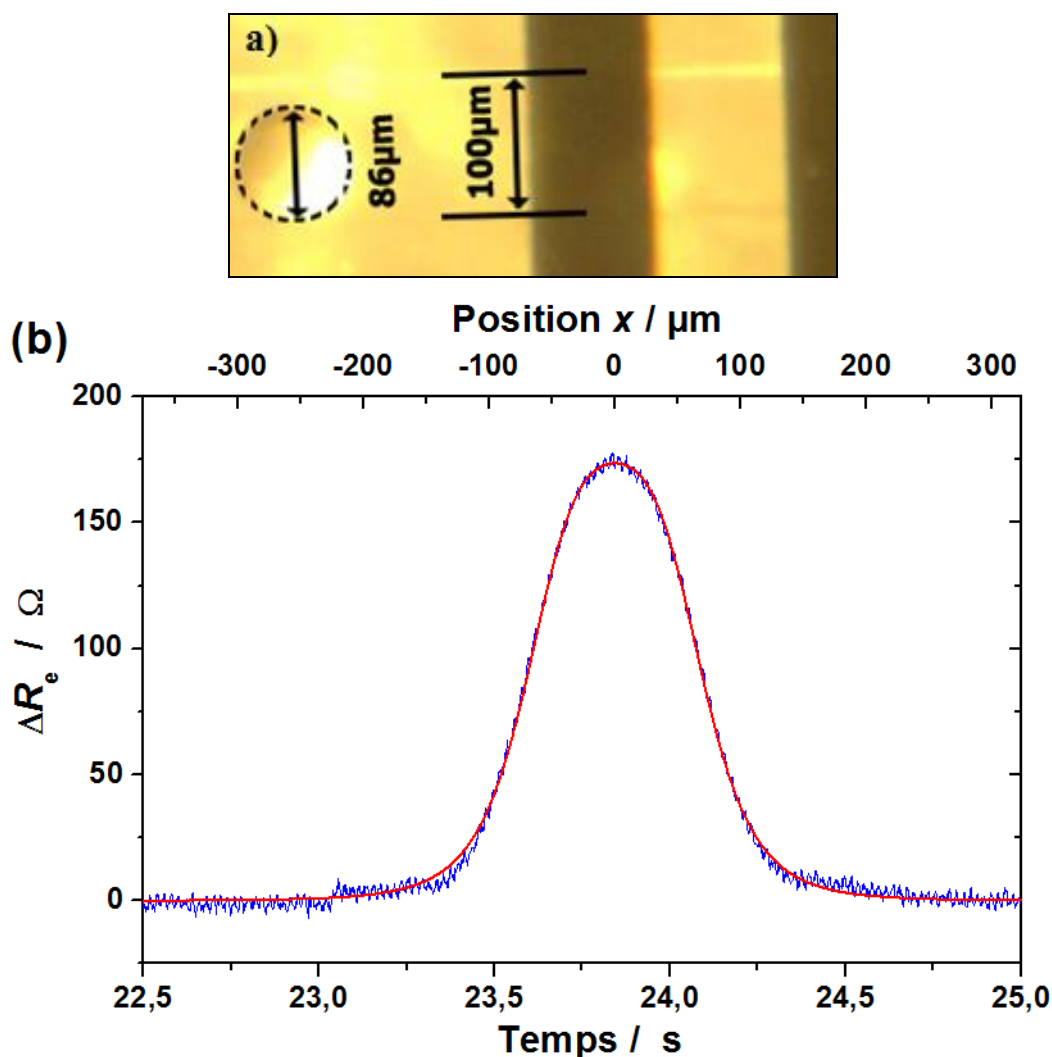


Figure V.9 : (a) Image d'une gouttelette de diamètre 86 μm et (b) transitoire expérimental des variations de la résistance d'électrolyte causées par le passage de cette gouttelette au-dessus des électrodes de mesure (courbe bleue). La courbe rouge correspond à l'ajustement réalisé avec l'équation (IV.28).

Un excellent accord est obtenu entre les courbes théorique et expérimentale, ce qui permet de confirmer que la gouttelette est passée très près du centre du canal ($z \approx 0$). Il est important de noter que lors de ces expériences on n'a jamais été mesuré de transitoires aplatis semblables à celui de la figure IV.22 qui indique le passage de la gouttelette très près de la surface des électrodes. Les paramètres d'ajustement permettent de conclure que l'estimation du diamètre des gouttelettes à partir des variations de R_e est précise (erreur de l'ordre de 0,6 %). La symétrie parfaite des transitoires ΔR_e montre par ailleurs que la vitesse des gouttelettes est constante dans la zone de détection définie par les électrodes de mesure.

Des gouttelettes de plusieurs tailles ont été générées et filmées lors de leur passage dans la zone de détection. La figure V.10 permet de comparer le diamètre des gouttelettes estimé par l'analyse des images avec celui obtenu par les mesures de variations de la résistance d'électrolyte.

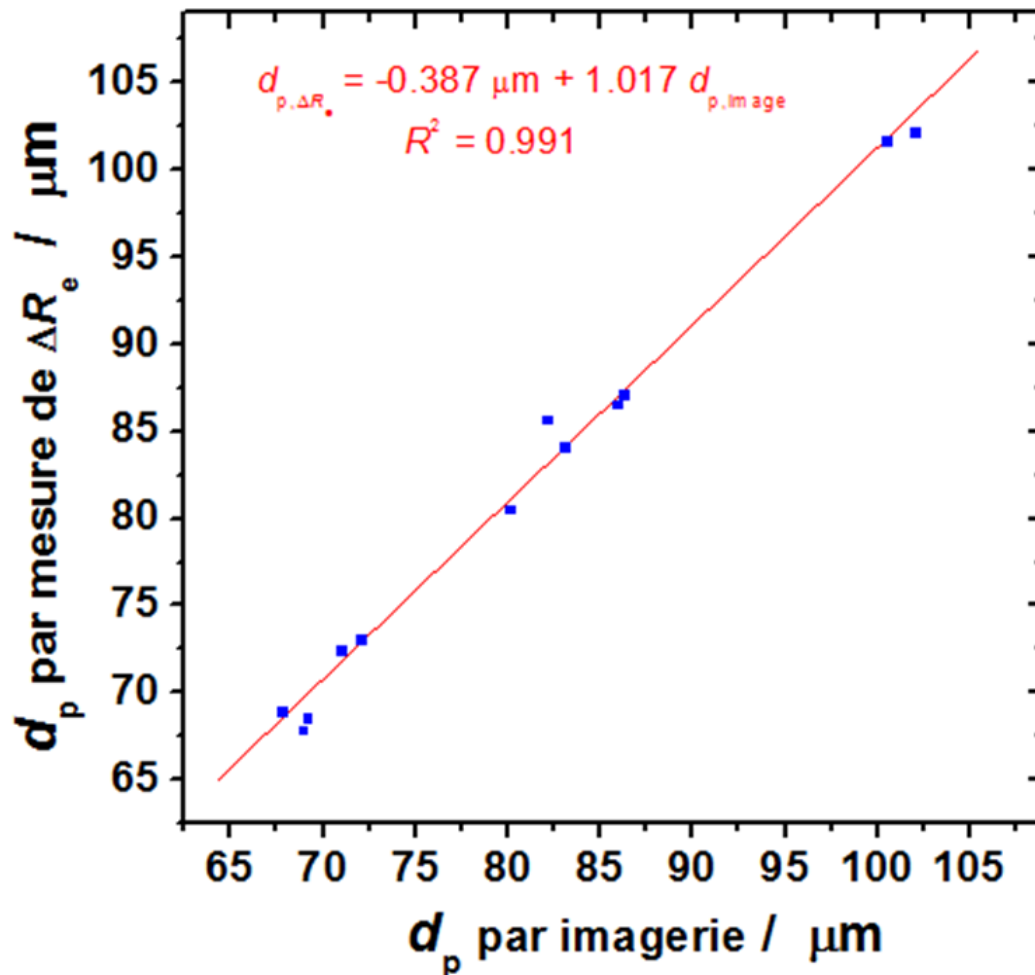


Figure V.10 : Diamètre des gouttelettes calculé à partir des transitoires de R_e en fonction de leur diamètre estimé à partir des images.

La pente de cette courbe, qui est quasiment égale à 1 avec un écart de seulement $0,39 \mu m$ de l'origine des axes, montre une bonne adéquation entre les deux méthodes de mesures. La taille des gouttelettes utilisées dans cette figure varie entre 65 et $100 \mu m$. On a en effet préféré générer de grosses gouttelettes parce qu'elles sont plus lentes que les petites et qu'il était alors plus facile de corréler les images des gouttelettes avec les images correspondantes. La mesure des variations de R_e permet néanmoins de caractériser des

gouttelettes plus petites. En effet, l'écart-type du bruit de fond dans la figure V.9 est égal à $1,9 \Omega$ et un examen attentif de ce bruit de fond montre qu'il provient en grande partie du réseau électrique (50 Hz et harmoniques). Un filtrage numérique de type passe-bas de l'enregistrement temporel $\Delta R_e(t)$ permet de diminuer l'écart-type à $0,74 \Omega$ (figure V.11), ce que l'on pourrait également obtenir en améliorant le blindage de montage expérimental. Cette valeur de $0,74 \Omega$ correspond à un diamètre de particule de $17 \mu\text{m}$ d'après la figure IV.24 et l'on peut donc caractériser des gouttelettes de l'ordre de 20-25 μm avec le dispositif microfluidique utilisé. La détection de gouttelettes plus petites nécessite de diminuer les dimensions du canal de détection et celles des électrodes de mesure.

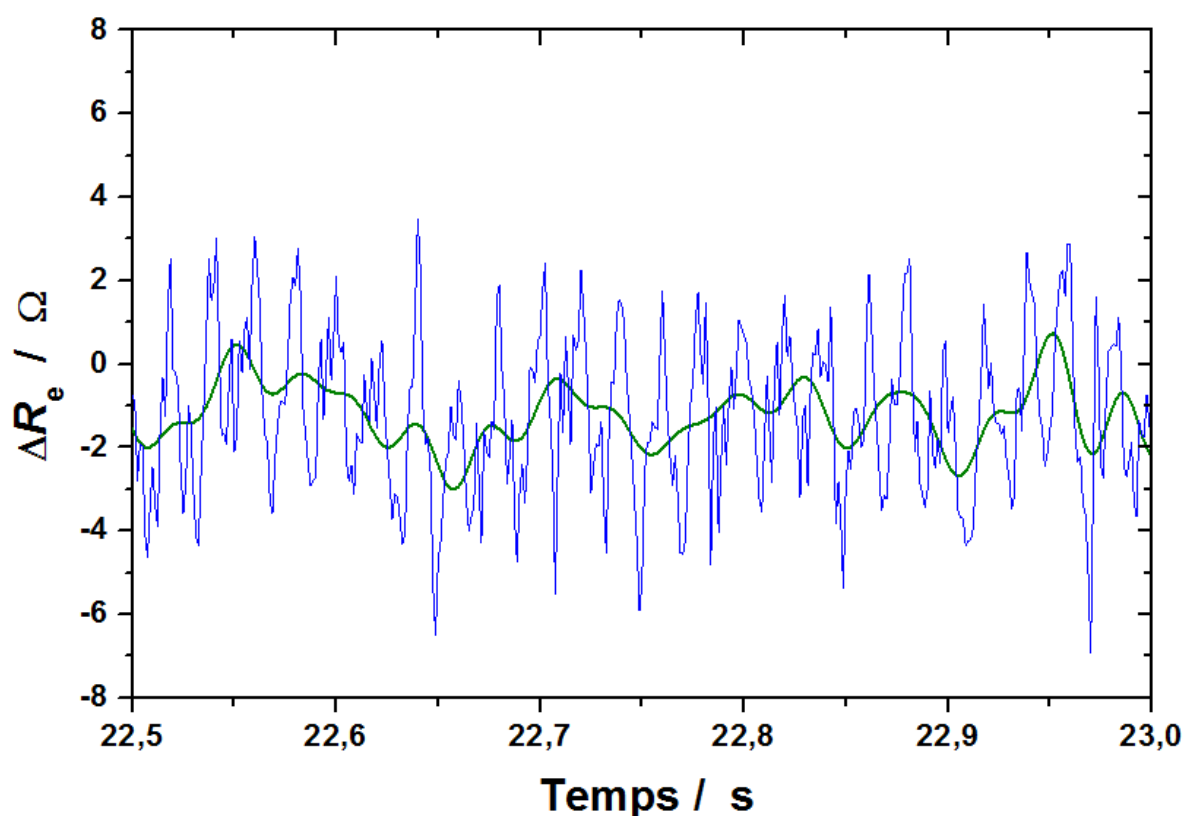


Figure V.11 : Acquisition temporelle de ΔR_e avant (courbe bleue) et après (courbe verte) un filtrage numérique de type passe-bas pour diminuer le bruit de fond.

Le régime d'écoulement « squeezing » décrit au chapitre I a été également utilisé pour générer des gouttelettes en forme de bouchon ("plug" en anglais) que l'on a cherché à caractériser par la technique du bruit électrochimique. La figure V.12 présente les variations de ΔR_e lors du passage quasi-périodique de bouchons dans la zone de détection ainsi que des images des bouchons observés. Puisque la longueur L_p des bouchons est plus grande que celle

de la zone de détection, l'enregistrement temporel de ΔR_e montre une succession de transitoires ayant une amplitude maximum constante quand les deux électrodes de mesure sont complètement écrantées par un bouchon. Dans ce cas, le courant passe à travers un film fin d'électrolyte (phase continue) le long des parois et coins de la section carrée du canal [V-3].

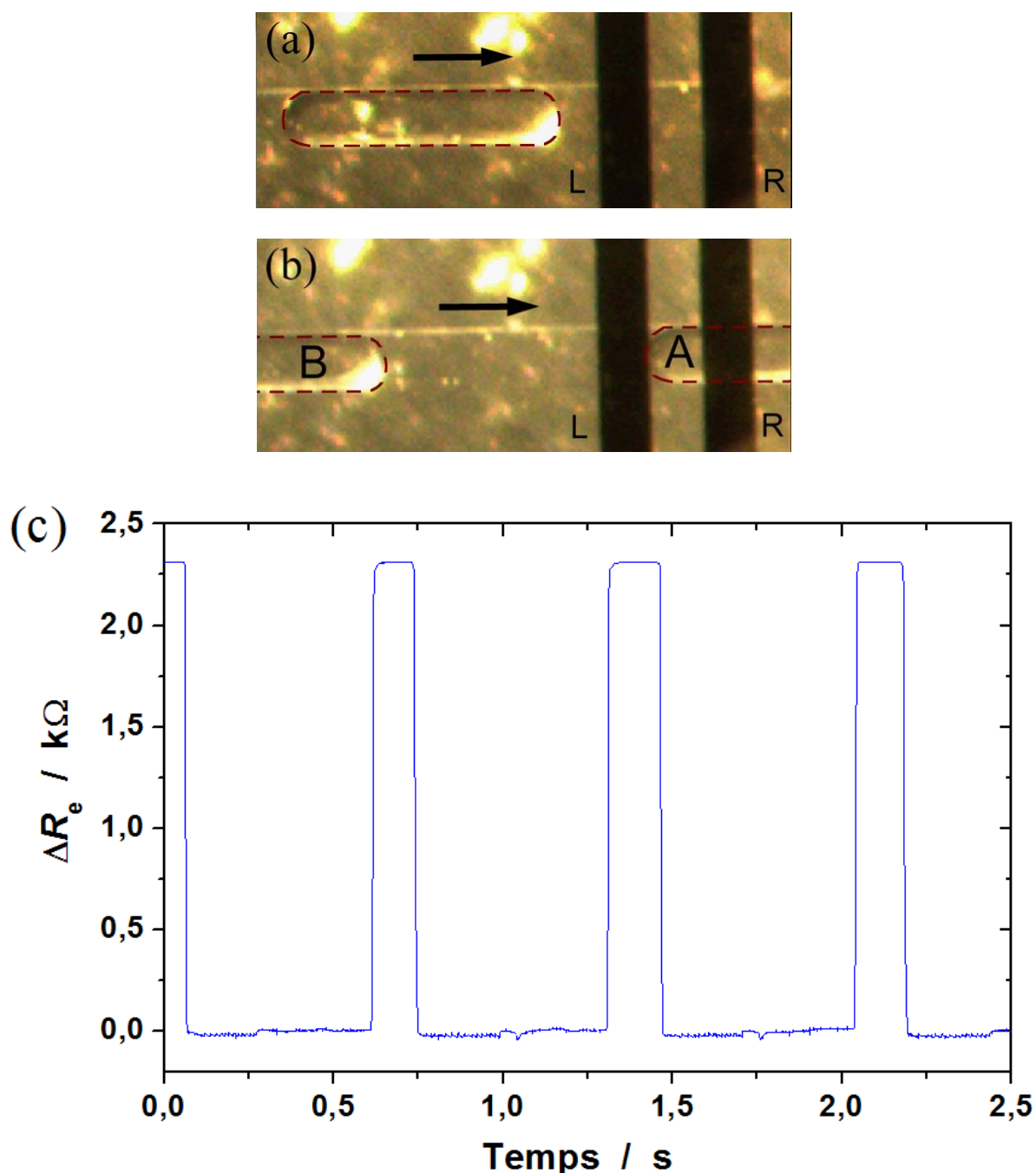


Figure V.12 : (a,b) Images du passage de gouttelettes d'huile A et B en forme de bouchon au-dessus des électrodes de mesure ; (c) acquisition temporelle des variations ΔR_e dues aux passages des bouchons.

La vitesse de ces bouchons peut être calculée à partir des transitoires de R_e de deux façons différentes à partir de l'analyse de la durée d'un transitoire, t_h et t_b , qui correspondent respectivement aux parties haute et basse du transitoire de R_e en supposant en première approche que le bouchon a une forme de parallélépipède rectangle de dimensions (L_p , l_y , l_z). En effet, si on suppose que la face avant (dans le sens de l'écoulement) du bouchon correspond exactement à l'extrémité droite de l'électrode de droite au début du transitoire de R_e et que la face arrière du bouchon correspond à l'extrémité gauche de l'électrode de gauche à la fin du transitoire, la distance parcourue par le bouchon durant le temps t_h du transitoire est alors égale à $L_p - D - 2d_x$, de sorte que la vitesse du bouchon est exprimée par l'équation :

$$v_p = \frac{L_p - D - 2d_x}{t_h} \quad (V.7)$$

Sous les mêmes hypothèses, si D_p désigne la distance entre deux bouchons successifs A et B (figure V.12-b), la distance parcourue par le bouchon B entre le début du transitoire A de R_e et le début du transitoire B, c'est-à-dire pendant le temps $t_h + t_b$ est égale à $D_p + L_p$, ce qui donne une vitesse de bouchon égale à :

$$v_p = \frac{D_p + L_p}{t_h + t_b} \quad (V.8)$$

Les vitesses calculées par les équations (V.7) et (V.8) en utilisant les valeurs issues de la figure V.12 ($L_p = 520 \mu\text{m}$, $D_p = 490 \mu\text{m}$, $t_h = 180 \text{ ms}$ et $t_b = 600 \text{ ms}$) sont en bon accord : $v_p = 1,2 \text{ mm s}^{-1}$ et $1,3 \text{ mm s}^{-1}$. Il est important de noter que les paramètres caractéristiques du bouchon d'huile (L_p et D_p) pourraient être estimés à partir des équations (V.7) et (V.8) si la vitesse du bouchon était mesurée au préalable. Cela peut se faire en utilisant une deuxième paire d'électrodes dans le même canal et en mesurant simultanément les variations de R_e sur chaque paire d'électrodes. Le décalage du temps d'apparition des transitoires correspondant à un bouchon donné sur les deux voies de mesure donne en effet la vitesse du bouchon puisque la distance entre les deux paires d'électrodes est connue. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Il est important de noter que les transitoires de résistance d'électrolyte sont influencés par la présence de plusieurs gouttelettes lorsque la distance entre deux gouttelettes successives est plus petite que la région de détection. Dans ce cas, la caractérisation des gouttelettes n'est plus possible à partir des enregistrements temporels des variations de R_e et l'analyse du signal doit être réalisée dans le domaine fréquence à partir de la densité spectrale de puissance du

signal pour déterminer le nombre moyen de gouttelettes circulant dans le canal. Une autre possibilité consiste à revoir la géométrie du dispositif microfluidique en diminuant la taille des électrodes et la distance entre elles.

V.2.3. UTILISATION DE DEUX VOIES DE MESURE DANS LE CANAL DE DETECTION

Les enregistrements temporels présentés sur la figure V.13 ont été réalisés en utilisant deux paires d'électrodes de dimensions $d_x = D = 150 \text{ } \mu\text{m}$ espacées de 8 mm. Les deux transitoires observés sur chaque paire d'électrodes sont dus aux passages de deux bulles d'air en forme de bouchon. Les deux enregistrements sont quasiment identiques avec simplement un décalage temporel dû au temps nécessaire pour que les bulles parcourent la distance entre les deux paires d'électrodes. La vitesse de ces bulles d'air, calculée en divisant la distance de 8 mm par la différence des temps d'apparition du même transitoire sur les deux voies, a pour valeur $20,36 \text{ mm s}^{-1}$. Dans le cas où les gouttelettes sont nombreuses, l'enregistrement temporel ne permet plus de mettre en évidence le décalage entre les débuts des transitoires ; il faut alors mesurer la fonction d'intercorrélacion entre les deux signaux de mesure qui met en évidence un maximum dont l'abscisse donne le décalage temporel recherché. On peut également travailler dans le domaine fréquence en mesurant l'interspectre (d.s.p. croisée) dont la phase est linéaire avec une pente proportionnelle au décalage temporel recherché.

Connaissant la vitesse des bouchons d'air, les équations (V.7) et (V.8) peuvent être utilisées pour déterminer la longueur de ces bulles d'air ainsi que la distance entre elles qui ont pour valeurs :

$$L_p = v_p t_h + D + 2d_x = 5,74 \text{ mm} \quad (\text{V.9})$$

$$D_p = v_p t_b - D - 2d_x = 49,43 \text{ mm} \quad (\text{V.10})$$

en prenant $t_h = 0,26 \text{ s}$ et $t_b = 2,45 \text{ s}$.

On peut encore noter que les mesures sur deux voies permettent également de détecter les modifications et/ou les déformations que peuvent subir les microparticules lors de leur écoulement dans les microcanaux comme par exemple la fusion, la division dans le cas de bulles d'air ou les variations de vitesse. Cela peut s'observer en comparant la forme et/ou le nombre de transitoires sur chacune des deux voies.

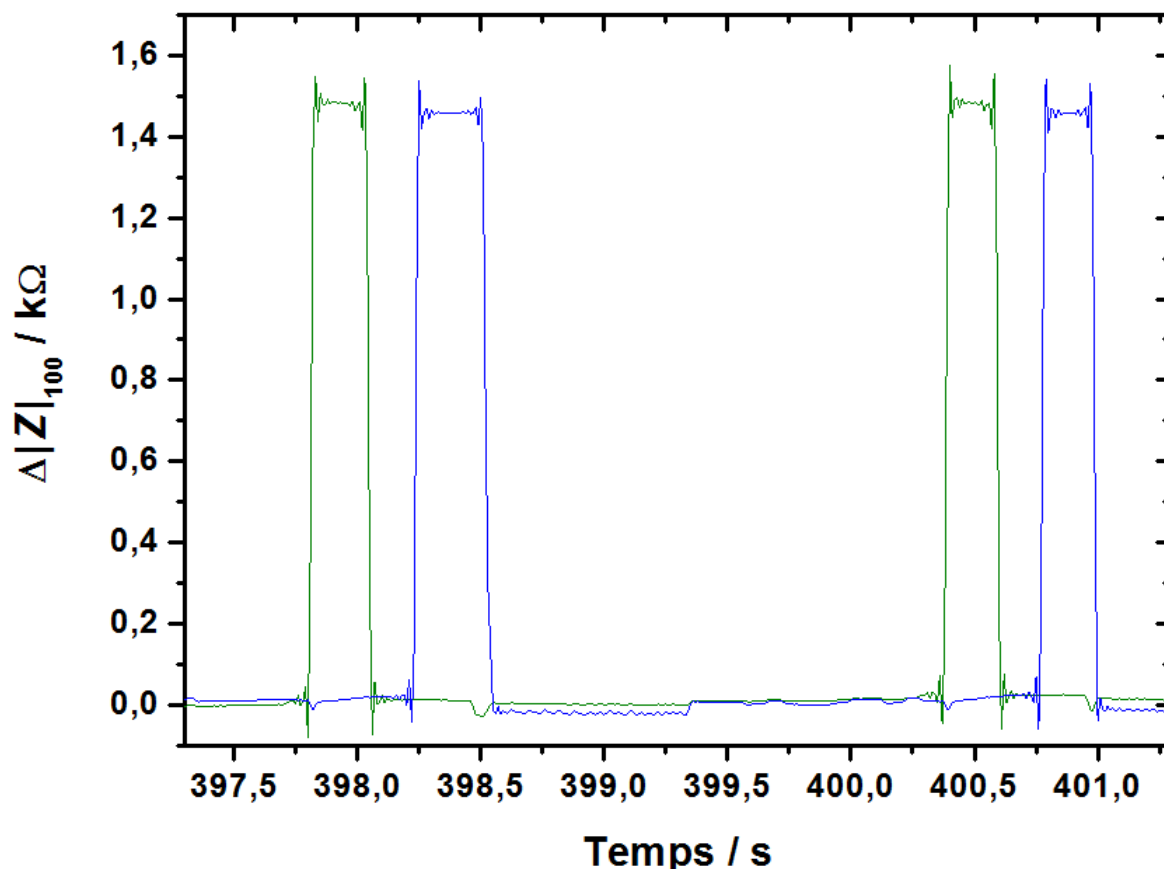


Figure V.13 : Enregistrements temporels de $\Delta|Z|_{100}$ correspondant aux passages de deux bulles d'air en forme de bouchon mesurés en utilisant deux paires d'électrodes distantes de 8 mm dans le canal microfluidique (courbes verte et bleue).

CONCLUSION

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent la possibilité d'utiliser la technique de mesure des variations de la résistance d'électrolyte comme technique alternative pour la détection et la caractérisation d'entités dispersées se déplaçant dans un milieu liquide conducteur. La validation de cette technique a tout d'abord été faite à l'échelle millimétrique en comparant les mesures expérimentales de R_e obtenues en utilisant des billes modèles, isolantes ou métalliques, avec l'étude théorique réalisée par simulation numérique dans le chapitre précédent. Nous avons également montré que l'analyse des variations de R_e permet non seulement de déterminer la taille des billes circulant dans la zone de détection mais également leur position vis-à-vis des électrodes de mesure et leur vitesse.

A l'échelle micrométrique, les mesures de l'impédance des microélectrodes d'or placées dans un microcanal ont montré que la miniaturisation du système fait apparaître des phénomènes électrochimiques nouveaux, en particulier une influence beaucoup plus importante de la capacité de la double couche électrochimique en haute fréquence qui oblige à augmenter la fréquence du signal d'excitation au-delà du MHz pour mesurer R_e . L'interprétation des différents composants introduits dans le circuit équivalent de l'impédance du système n'est pas complète. Des mesures complémentaires d'impédance devront être effectuées dans la suite de ce travail pour identifier les phénomènes électrochimiques mis en jeu ainsi que les différentes capacités parasites intervenant dans la mesure.

Les variations du module de l'impédance à 100 kHz dues aux passages de gouttelettes d'huile et de bulles d'air dans le canal microfluidique ont été mesurées. L'équation théorique (III-9) permettant de convertir ces variations du module de l'impédance en variations de résistance d'électrolyte a été utilisée pour comparer les valeurs expérimentales de R_e aux valeurs calculées par les simulations numériques à partir des tailles des microparticules déterminées par imagerie à l'aide d'une caméra digitale permettant de filmer le passage de ces microparticules. Un très bon accord sur la taille des microparticules a été obtenu par les deux techniques.

La mesure simultanée des variations de R_e sur plusieurs paires d'électrodes positionnées dans le microcanal a été abordée dans ce travail. Un exemple de mesures sur deux paires de microélectrodes a montré qu'il était possible de déterminer la vitesse, la longueur et la distance entre des bulles d'air circulant dans le microcanal à partir des seules mesures des variations de la résistance d'électrolyte.

RÉFÉRENCES

- [V-1] J. P. Owen, W. S. Ryu, *The effects of linear and quadratic drag on falling spheres: an undergraduate laboratory*, Eur. J. Phys. 26 (2005) 1085–1091.
- [V-2] G. J. Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275–295.
- [V-3] C. N. Baroud, F. Gallaire, R. Dangla, *Dynamics of microfluidique droplets*, Lab. Chip. 10 (2010) 2032–2045.
- [V-4] F. M. White, *Viscous Fluid Flow*, 2nd edition, Mc Graw-Hill, New York, (1991) p. 182.

ANNEXE V.1 : PRECISION SUR LE DEBIT DES POUSSE-SERINGUES

Lors des expériences avec les pousse-seringues (RAZEL R-99-E), nous avons remarqué que le débit, appliqué en pratique par ces derniers, dérive parfois de leur valeur imposée. Pour mettre cela en évidence, des expériences complémentaires ont été réalisées par le stagiaire de DUT Param SINGH pour déterminer l'erreur relative sur le débit dans une gamme de débits que nous utilisons souvent pour la génération des gouttelettes d'huile et des bulles d'air dans les microcanaux.

La détermination du débit réel est basée sur la mesure de la masse d'eau distillée sortie du pousse-seringue pendant 10 minutes en utilisant une balance de haute précision (Sartorius BP301s, précision $\pm 0,1$ mg). Cette masse est ensuite convertie en volume en la divisant par la masse volumique de l'eau distillée, la température de l'eau ayant été prise en considération pour chaque expérience. Les résultats sont alors comparés aux volumes théoriques indiqués sur les pousse-seringues. Les expériences ont été réalisées lors d'un balayage à débit croissant puis à débit décroissant dans la gamme $[0,02 \mu\text{L s}^{-1} - 14 \mu\text{L s}^{-1}]$.

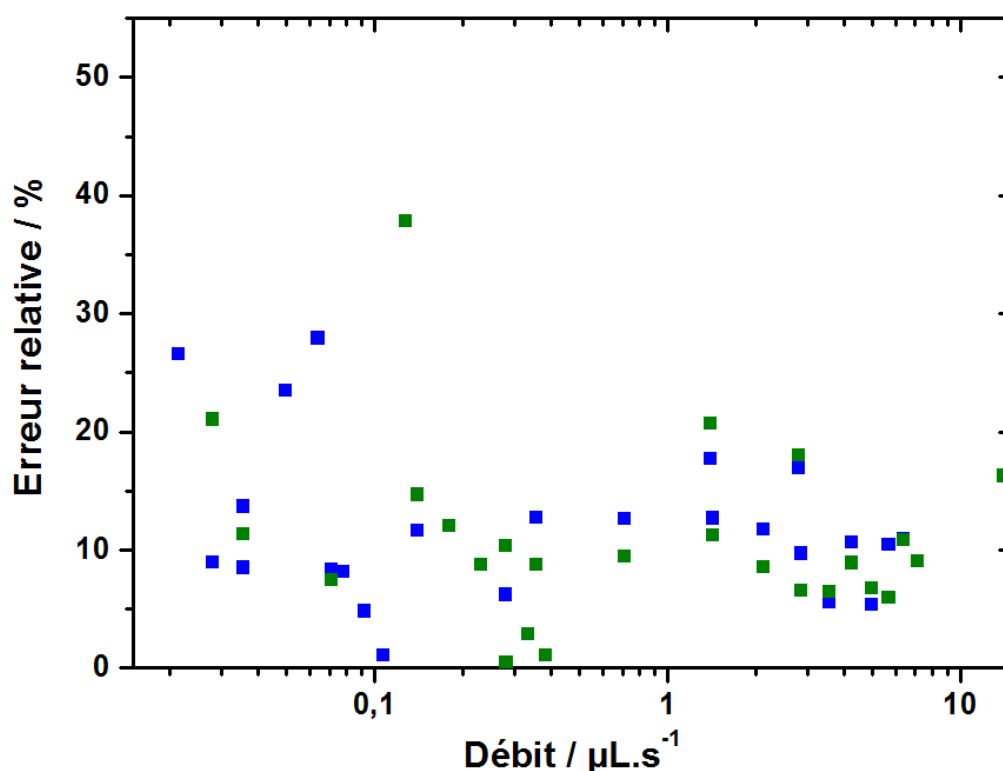


Figure 1 : Erreur relative sur la précision des pousse-seringues utilisés dans ce travail. Les points bleus ont été obtenus lors d'un balayage à débit croissant et les points verts lors d'un balayage à débit décroissant.

La figure ci-dessus montre l'erreur relative sur les débits appliqués par les pousse-seringues. Les erreurs obtenues sont inférieures à 27 % à l'exception d'un point à 39 % peut-être lié à une erreur de manipulation. L'erreur relative moyenne pour l'ensemble des débits est de l'ordre de 12 %. L'erreur est restée inférieure à 20 % dans la gamme de débit de 0,2 à 14 $\mu\text{L s}^{-1}$ alors qu'elle a atteint des valeurs de l'ordre de 27 % pour des débits plus bas. Cette étude permet d'estimer les erreurs que peuvent induire les pousse-seringues sur les vitesses des gouttelettes et des bulles lorsqu'on travaille à un débit donné.



**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a réussi à montrer la possibilité d'utiliser le bruit électrochimique comme nouvelle technique alternative pour la détection et la caractérisation de particules en temps réel dans un dispositif microfluidique. La mesure simultanée des variations de la résistance d'électrolyte et/ou celles de l'impédance à une fréquence élevée, causées par le passage des particules entre deux électrodes immergées dans un électrolyte conducteur, a donné des informations sur ces particules telles que la taille, la position et la vitesse. La caractérisation a été validée pour des particules de tailles millimétriques et micrométriques.

La microfluidique est actuellement en fort développement dans plusieurs domaines d'application en particulier ceux qui ont pour objet la détection et la caractérisation des microparticules. La miniaturisation des systèmes fluidiques fait appel à une physique différente de celle des systèmes fluidiques à l'échelle macroscopique du fait de l'apparition de nouveaux termes dominants dans les équations définissant l'écoulement fluidique. La première partie du premier chapitre décrit les notions théoriques et les propriétés de l'écoulement en microfluidique. Elle décrit aussi les avantages de la microfluidique que sont (i) l'utilisation de petits volumes de fluide, ce qui est très intéressant pour certaines applications notamment lors d'analyses qui se font dans un temps réduit avec moins de réactifs et donc des coûts plus faibles ; (ii) la stabilité thermique rapide qui élimine certaines réactions secondaires dans le cas de réactions exothermiques ; (iii) la grande surface par rapport au volume et (iv) la diffusion rapide induisant une précision et une rapidité des réactions se basant sur ce phénomène. A contrario, le mélange en microfluidique est très difficile, ce qui empêche certaines réactions.

Lors d'un écoulement diphasique de deux fluides immiscibles en microfluidique, trois types d'écoulement (stratifié, annulaire et écoulement à gouttelettes ou à bulles) peuvent être observés selon les propriétés physicochimiques de ces fluides ainsi que les conditions de l'écoulement telles que la géométrie des canaux microfluidiques et les débits appliqués. L'écoulement à gouttelettes concerne plusieurs applications telles que la fabrication d'objets microscopiques ou d'émulsions monodisperses. Dans nos travaux, nous avons utilisé cet écoulement pour générer des gouttelettes de taille micrométrique afin que celles-ci soient caractérisées par la technique du bruit électrochimique. La deuxième partie du premier

chapitre montre donc les différents paramètres permettant d'obtenir un écoulement à gouttelettes dans le cas de deux fluides immiscibles.

Étant donné que l'objectif principal de ces travaux de thèse est d'appliquer notre technique du bruit électrochimique dans les systèmes microfluidiques, une étude bibliographique concernant les techniques de détection et de caractérisation utilisées dans ce domaine est présentée dans la troisième partie du premier chapitre. L'état de l'art montre qu'on utilise souvent des techniques basées sur des technologies optiques dont le principal inconvénient est leur dépendance à la visibilité du volume de mesures ainsi qu'au réglage nécessaire de la distance focale du système d'observation. Cet état de l'art expose également les techniques non optiques utilisées en microfluidique, en présentant leurs avantages et inconvénients. Cette étude préliminaire nous a guidés quant à l'utilisation de la technique du bruit électrochimique dans ce domaine.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit a été consacré à la microfabrication. Il présente dans un premier temps, les principes des techniques utilisées dans ces travaux pour réaliser deux dispositifs microfluidiques de configuration différente. Dans un deuxième temps, il décrit les étapes de fabrication d'un dispositif en PDMS contenant des microélectrodes en or placées côte-à-côte. Les microélectrodes ont été réalisées par la technique de lift-off tandis que la microstructure des canaux fluidiques a été fabriquée par les techniques de photolithographie et de lithographie molle. La photolithographie a été utilisée pour réaliser un moule permettant d'élaborer la microstructure en PDMS par la lithographie molle. Ce moule, qui présente la négative des microcanaux, est réalisé en structurant la résine photosensible SU-8 sur un substrat en silicium. L'assemblage entre la structure microfluidique en PDMS et le substrat en verre contenant les microélectrodes a été fait par un collage irréversible en exposant les deux parties à un plasma d'oxygène.

Le travail sur la fabrication de la deuxième configuration du dispositif microfluidique qui contient des microélectrodes en or placées en vis-à-vis, est toujours en cours et rentre dans les perspectives de cette thèse. Cette configuration présente un challenge non seulement pour placer deux microélectrodes alignées face à face dans un microcanal mais aussi pour choisir les matériaux adaptés permettant de répondre aux autres critères de fabrication, notamment le bon assemblage (collage) des dispositifs empêchant toute fuite lors de l'écoulement des fluides dans les microcanaux. Les résultats de plusieurs essais entrepris ainsi que les

difficultés rencontrées ont été exposés dans ce chapitre. Deux types de matériaux ont été testés pour la réalisation de la microstructure : la résine photosensible négative SU-8 et le dry film photosensible PERMX. Les tests avec la résine SU-8 montrent qu'elle n'est pas un bon choix probablement en raison de la rugosité de la surface, ce qui pose des problèmes de collage. L'élaboration du protocole permettant un collage satisfaisant en utilisant le dry film PERMX, qui est en principe plus avantageux que la résine SU-8 car il présente une surface uniforme, a commencé dans ces travaux de thèse. La poursuite de ce travail va donc consister à terminer l'élaboration du protocole.

L'application de la technique du bruit électrochimique en microfluidique pour la détection et la caractérisation de microparticules, a dévoilé plusieurs problématiques de mesure liées à la miniaturisation des systèmes électrochimiques, notamment la réduction de la taille des électrodes de mesure. Le troisième chapitre de ce manuscrit présente les techniques de mesures électrochimiques utilisées dans ces travaux et les problématiques de mesure rencontrées.

La première problématique liée à la miniaturisation se manifeste par le fait que la fréquence du signal d'excitation de 100 kHz n'est pas suffisante pour atteindre la valeur de la résistance d'électrolyte et donc pour mesurer ses fluctuations par le dispositif expérimental conçu au laboratoire. L'électronique de ce dernier n'est pas adaptée pour utiliser des signaux d'excitation de fréquence plus élevée que 100 kHz. L'application de cette fréquence dans les microsystèmes permet donc de mesurer les fluctuations du module de l'impédance du système et non pas celles de la résistance d'électrolyte. Une solution mathématique permettant de calculer ces dernières à partir des fluctuations du module de l'impédance a été proposée. Elle a été validée par des mesures sur un circuit électronique modélisant le microsystème et permettant de générer des fluctuations de résistance d'ordre de grandeur égal aux variations de la résistance d'électrolyte dans les microsystèmes. Les fluctuations du module de l'impédance mesurées pour ce circuit ont été converties en fluctuations de résistance par la solution proposée. Le bon accord entre les valeurs de fluctuations calculées et celles générées par le circuit, a permis de valider cette solution mais il faut garder en tête que l'amplitude des fluctuations du module de l'impédance était dans ce travail de l'ordre de 30 % de l'amplitude des fluctuations de la résistance d'électrolyte, ce qui conduit à amplifier l'erreur de mesure de ces dernières.

La deuxième problématique de mesure rencontrée concerne le phénomène de dépendance du module de l'impédance à 100 kHz à la vitesse de l'écoulement de l'électrolyte dans le système microfluidique. Étant donné que la valeur moyenne du module de l'impédance à 100 kHz est un paramètre qui doit rester fixe lors de la mesure de ses fluctuations, les variations de cette valeur moyenne induisent des erreurs. La solution retenue pour tenir compte de ces variations a été de noter cette valeur moyenne pour chaque changement de vitesse d'écoulement du fluide. La compréhension de l'origine de ce phénomène est un sujet scientifique intéressant et pourrait faire l'objet de travaux complémentaires.

Le bruit de fond des mesures du bruit électrochimique est aussi une problématique qui joue un rôle important sur la limite de détection des gouttelettes. La détermination et la diminution de ces bruits de fond ont également été évoquées dans ce troisième chapitre. La capacité parasite des câbles peut également fausser les résultats et l'on a pris soin de noter sa valeur pour les câbles utilisés dans ces travaux pour éviter toute mauvaise interprétation des résultats.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude numérique de l'influence de la présence d'une particule entre deux électrodes immergées dans un milieu conducteur, sur la résistance d'électrolyte. Un modèle théorique a été exploité par simulation numérique pour étudier les paramètres influençant la valeur de la résistance d'électrolyte. Ce modèle a été validé par des tests préliminaires en simulant tout d'abord des problèmes physiques simples ayant une influence sur la résistance d'électrolyte. Ensuite, un travail réalisé au LISE pendant la thèse d'H. Bouazaze et portant sur la mesure de la variation de la résistance d'électrolyte induite par la présence d'une sphère isolante à la surface de l'électrode à disque, a été repris par simulation avec ce modèle. L'excellent accord entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation a permis de confirmer la validation du modèle théorique.

Ce modèle a ensuite été utilisé pour étudier les paramètres ayant un effet sur la détection et la caractérisation des billes de taille millimétrique. La résistance d'électrolyte, dans le cas de deux électrodes en forme de disque placées face à face et immergées dans un électrolyte de conductivité donnée, dépend de deux paramètres importants, à savoir la taille des électrodes et la distance entre elles. L'étude réalisée a permis de bien choisir ces deux paramètres d'un point de vue expérimental selon la taille des billes à caractériser. Concernant

les variations de la résistance d'électrolyte causées par le passage d'une bille, quatre paramètres jouent un rôle important, à savoir la position du centre de la bille selon les trois dimensions de l'espace et le diamètre de la bille. Une des trois dimensions, celle qui repère dans la pratique le trajet parcouru par la bille, a beaucoup plus d'influence sur la résistance d'électrolyte que les deux autres. L'influence de la position selon l'axe correspondant à la distance entre les électrodes n'est pas significative à moins que la bille passe à proximité d'une des électrodes. Les deux autres paramètres (troisième dimension et taille) peuvent être déterminés par une expression empirique élaborée suite à cette étude.

Le modèle a également été appliqué pour simuler les variations de résistance d'électrolyte dans les dispositifs microfluidiques fabriqués pendant ces travaux de thèse et présentés dans le deuxième chapitre. L'influence de la taille et de la position de la microparticule a été étudiée dans un premier temps pour le dispositif contenant des paires de microélectrodes ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) placées côte-à-côte et distantes de $100\ \mu\text{m}$. La position de la particule sur l'axe horizontal perpendiculaire au sens d'écoulement n'est pas significative alors que la position de la particule selon l'axe vertical normal à la surface des électrodes a un effet plus important sur la résistance d'électrolyte. Cet effet peut introduire une erreur de l'ordre de quelques micromètres sur le diamètre des particules sphériques circulant dans le microcanal. En pratique, cette erreur peut être diminuée en forçant les particules à circuler à mi-hauteur dans le canal par un écoulement focalisé. En pratique, nous n'avons jamais observé de transitoires de résistance d'électrolyte aplatis, qui montrent que la particule passe près du sommet du canal, ou en forme de dos de chameau, qui montrent que la particule passe au contraire très près de la surface des électrodes. Une expression empirique a été élaborée pour exprimer les variations de la résistance d'électrolyte en fonction de la taille et de la position de la particule.

Dans un deuxième temps, l'influence des paramètres jouant un rôle sur les limites de détection tels que les dimensions du canal fluide ainsi que celles des microélectrodes et de la distance entre elle, a été étudiée pour optimiser la conception du microsystème pour la détection et la caractérisation de particules de gamme de taille donnée. Cette étude permettra dans les travaux suivants d'identifier la taille des particules détectables pour une configuration et dimensions d'électrode données et de bien choisir la géométrie adaptée.

Dans un troisième temps, une comparaison de la configuration des électrodes côte-à-côte avec celle des électrodes en vis-à-vis a été effectuée pour des électrodes de dimensions $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ et une distance entre elles de $100\text{ }\mu\text{m}$. Les résultats de l'étude montrent que la configuration en vis-à-vis permet d'obtenir une sensibilité un peu meilleure, surtout dans le cas où la distance entre les particules est petite, du fait que les transitoires de résistance d'électrolyte lors du passage d'une particule entre les électrodes sont un peu plus courts dans ce cas. Mais l'utilisation d'électrodes plus petites et plus proches permettrait également d'obtenir des transitoires plus courts dans la configuration des électrodes côte-à-côte. Le dispositif contenant des microélectrodes placées en vis-à-vis, dont la réalisation présente un défi pour les technologies de microfabrication, ne présente donc pas un avantage marqué pour la détection électrochimique.

Une simulation numérique plus complexe a aussi été réalisée pour modéliser la double couche présente à la surface des deux électrodes. L'influence de cette double couche étant remarquable dans les microsystèmes comme nous l'avons montré dans le troisième chapitre, ce modèle permet d'estimer la fréquence du signal d'excitation à utiliser pour minimiser l'effet de cette double couche. On a montré de plus que l'influence de la double couche est plus important dans la configuration des électrodes en vis-à-vis du fait d'un angle de phase de l'impédance plus grand.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux de la détection de microparticules par la technique du bruit électrochimique. Dans un premier temps, des billes modèles de taille millimétrique variée ont été utilisées. Les variations de la résistance d'électrolyte ont été enregistrées lors du passage de ces billes entre deux électrodes de taille millimétrique immergées dans une solution d'acide sulfurique. Les variations obtenues pour chaque taille de bille ont été comparées avec celles modélisées par la simulation numérique. La bonne adéquation entre les résultats théoriques et expérimentaux a permis de valider d'une part la technique de mesure employée pour caractériser ces billes et d'autre part les simulations numériques. Les vitesses de ces billes lors de passage entre les électrodes ont également été déterminées par l'ajustement des transitoires de résistance d'électrolyte à l'aide du modèle théorique élaboré. Une différence d'environ de 25 % a été obtenue entre ces vitesses et celles calculées théoriquement. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les effets des parois du canal n'ont pas été pris en compte lors du calcul théorique, la valeur du coefficient de traînée étant donc probablement sous-estimée.

Dans un deuxième temps, le dispositif microfluidique contenant des électrodes côte-à-côte a été utilisé. Des gouttelettes d'huile et des bulles d'air ont été générées sur la jonction T dans les microcanaux. L'acquisition des variations du module de l'impédance a été faite sur la paire d'électrodes de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ distantes de $100\text{ }\mu\text{m}$. Elle a été couplée avec une prise d'images vidéo permettant de filmer les particules passant au-dessus des électrodes de mesure. La taille de gouttelettes a été déterminée à partir des transitoires de résistance d'électrolyte en appliquant le modèle théorique élaboré par simulation. Un excellent accord a été observé en comparant les résultats à ceux obtenus par l'imagerie, ce qui permet de valider la possibilité d'utiliser la technique du bruit électrochimique pour la caractérisation de microparticules circulant dans un système microfluidique. La taille des gouttelettes détectables par cette technique est de l'ordre de $20\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ pour le dispositif microfluidique utilisé.

Dans ce chapitre, nous avons montré également la possibilité de mesurer les fluctuations de résistance d'électrolyte simultanément sur deux paires d'électrodes placées à des endroits différents dans le même microcanal, ce qui pourrait être intéressant pour détecter les déformations que les microparticules sont susceptibles de subir au cours de l'écoulement dans les microcanaux. L'appareillage actuel d'acquisition du bruit électrochimique est en effet capable d'effectuer des mesures simultanément sur quatre voies.

Les perspectives de poursuite de ces travaux touchent plusieurs domaines :

- Dans le domaine de la microfabrication, le protocole permettant de réaliser un collage parfait des parties du dispositif microfluidique ayant des microélectrodes placées en vis-à-vis reste à développer même si l'on a montré que la configuration des électrodes côte-à-côte, plus facile à réaliser, donnait des résultats aussi précis. Par ailleurs, dans le but de pouvoir caractériser des microparticules de diamètre de l'ordre de quelques micromètres, par exemple des cellules biologiques, le travail consistera à réaliser des microsystèmes de taille au moins dix fois plus petite que celui utilisé dans ce travail.
- Dans le domaine de la mesure, comme il a été mentionné plus haut, l'électronique de l'appareillage de mesure des variations de la résistance d'électrolyte pour pouvoir caractériser des microparticules de l'ordre du micromètre doit être revue pour pouvoir

utiliser des signaux d'excitation de fréquence autour de 10 MHz. L'influence de la capacité parasite des câbles de connexion nécessite de revoir également la connectique dans le dispositif de mesure du bruit électrochimique. Par ailleurs, un travail de développement est en cours au laboratoire pour mesurer les fluctuations de résistance d'électrolyte simultanément sur 16 voies d'acquisition. L'utilisation d'un tel appareil pour travailler avec des dispositifs microfluidiques contenant 16 paires d'électrodes permettra de réaliser des études sur les modifications et/ou déformations que peuvent subir les particules au cours de leur écoulement dans le microcanal.

- dans le domaine électrochimique, la compréhension de l'influence de la vitesse de l'écoulement de l'électrolyte dans le système microfluidique sur le module de l'impédance à 100 kHz doit faire aussi l'objet d'expériences complémentaires pour identifier l'origine du problème et voir comment le minimiser.
- Ce travail de thèse a porté uniquement sur des applications où l'on cherchait à caractériser des particules uniques circulant dans un dispositif microfluidique. L'extension au cas où les particules sont nombreuses nécessite de revoir le mode de traitement du signal aléatoire mesurant les fluctuations de la résistance d'électrolyte qui sera influencé par la présence de l'ensemble des particules dans la zone de détection. L'analyse temporelle du signal ne permettra plus de les caractériser individuellement et l'on sera obligé de passer dans le domaine fréquentiel pour analyser la densité spectrale de puissance du signal. Un travail complémentaire sera nécessaire pour extraire des d.s.p. mesurées les informations comme le nombre moyen de particules circulant dans le canal et leur taille moyenne.
- Dans le domaine de la simulation numérique, les perspectives sont nombreuses pour faciliter l'interprétation des résultats. On peut penser d'abord à étendre les simulations aux cas des particules non sphériques ou encore à aborder le cas des particules très nombreuses en simulant la d.s.p. des fluctuations de résistance d'électrolyte, ce qui nécessite le développement du modèle utilisé. Une autre perspective importante repose sur le couplage de notre modèle électrique avec un modèle d'écoulement fluide pour étudier l'influence de la vitesse d'écoulement sur l'impédance en haute fréquence.

Les excellents résultats obtenus lors de ces travaux sont encourageants et ouvrent de nombreuses perspectives pour appliquer cette nouvelle technique à la détection et

caractérisation de substances biologiques. Les perspectives envisagées résident d'une part, à court terme, dans la détection et la caractérisation de cellules biologiques et d'autre part, à plus long terme, dans la réalisation d'appareils transportables d'analyse médicale adressés aux diagnostics des virus et bactéries.

TABLE DE FIGURES

N°		Page
Figure 1	Passage d'une particule entre deux électrodes (ET1 et ET2) immergées dans un électrolyte qui provoque une variation de la valeur de la résistance d'électrolyte entre elles.	2
Figure I.1	Ecoulements turbulent et laminaire.	9
Figure I.2	Profil parabolique de la vitesse lors d'un écoulement de Poiseuille [I-7].	9
Figure I.3	Couplage en série de deux canaux de résistance hydraulique R_1 et R_2 . La loi d'additivité des résistances hydrauliques est valable dans la limite des nombres de Reynolds faibles [I-9].	11
Figure I.4	Couplage en parallèle de deux canaux de résistance hydraulique R_1 et R_2 . La loi d'additivité des inverses des résistances hydrauliques est valable dans la limite des nombres de Reynolds faibles [I-9].	12
Figure I.5	Schéma expliquant l'effet de la capacité hydraulique dans les microcanaux [I-9].	12
Figure I.6	Ecoulement stratifié de deux solutions colorées [I-10].	13
Figure I.7	Exemple montrant que le mélange en microfluidique est dominé par la diffusion à l'interface de deux fluides dont un contient un traceur fluorescent [I-10].	14
Figure I.8	Géométrie en système microfluidique permettant de focaliser un flux de fluide, ce qui conduit à un mélange rapide. W_c est la largeur du canal et W_f la largeur du flux [I-15].	15
Figure I.9	Microcanal serpentin pour faciliter le mélange dans les systèmes microfluidiques [I-16].	16
Figure I.10	Différents types d'écoulement diphasique en microfluidique. Dans cet exemple les fluides non miscibles sont le kérosène et l'eau distillée. (a), (b), (c) écoulement à gouttelettes ; (d) écoulement stratifié, (e) écoulement annulaire [I-21].	18
Figure I.11	Génération de gouttelettes à une jonction T dans un canal microfluidique [I-24].	21
Figure I.12	Formation d'un coude à l'interface de deux phases avant le détachement d'une gouttelette à la jonction en T dans un canal microfluidique [I-25].	21
Figure I.13	Formation de gouttelettes à une jonction en T lorsque la phase	22

	dispersée mouille partiellement les parois des canaux [I-27].	
Figure I.14	Détachement de gouttelettes dans la jonction en Y selon l'angle de croisement : 30° (a), 60° (b), 120° (c) et 150° (d) [I-29].	22
Figure I.15	Formation de gouttelettes dans une jonction en croix dans un canal microfluidique [I-30].	23
Figure I.16	Configuration d'un écoulement en focus pour générer des bulles ou des gouttelettes dans un microcanal [I-33].	23
Figure I.17	Formation de gouttelettes en écoulement « co-flowing » [I-37].	24
Figure I.18	Les trois différents régimes de génération de gouttelettes dans la jonction en T dans un microcanal [I-42].	26
Figure I.19	Les trois différents régimes de génération de gouttelettes dans une jonction en croix dans un microcanal [I-39].	26
Figure I.20	Principe de la diffraction laser.	32
Figure I.21	Principe de la technique du comptage optique.	33
Figure I.22	Dispositif microfluidique pour la formation des gouttelettes et le comptage optique.	34
Figure I.23	Banc de caractérisation des particules (a) utilisant un capteur électrostatique (b) [I-72].	35
Figure I.24	Principe de fonctionnement du compteur Coulter présenté dans le brevet de l'inventeur [I-81].	37
Figure I.25	Réglage de l'ouverture du compteur Coulter en utilisant deux fluides circulant perpendiculairement [I.82].	38
Figure I.26	Mesure par chronoampérométrie de la quantité de DA et AA en utilisant des électrodes à pâte de carbone (CPE) [I-91].	39
Figure I.27	Détection de particules métalliques dans un microsystème par la technique de différence d'impédance [I-103].	40
Figure II.1	Classification des salles blanches selon les normes ISO [II-1].	52
Figure II.2	Réaction de réticulation du PDMS [II-4].	54
Figure II.3	Schéma expliquant la fabrication des microstructures en PDMS.	54
Figure II.4	Collage des canaux structurés en PDMS sur un substrat en verre.	55

Figure II.5	Silanisation de la surface d'un substrat en silicium par le TMCS et le DMDCS.	57
Figure II.6	Etapes de l'enrésinement sur un substrat.	58
Figure II.7	Etapes principales de la lithographie avec une résine négative.	59
Figure II.8	Schéma expliquant le principe du dépôt PVD.	62
Figure II.9	Procédure utilisée pour le nettoyage des substrats par solvants.	64
Figure II.10	Procédure utilisée pour le nettoyage des substrats par acides.	64
Figure II.11	Schéma du dispositif contenant des canaux microfluidiques et des microélectrodes de tailles différentes. Les chiffres indiqués à côté des électrodes représentent respectivement la largeur de la première électrode, la distance entre les deux électrodes et la largeur de la deuxième électrode.	65
Figure II.12	Motif à insoler (couleur noir) afin de réaliser des microélectrodes.	67
Figure II.13	Image du substrat réalisé par "lift-off". L'or déposé par PVD qui reste sur le substrat correspond au motif qui a été insolé par DWL.	68
Figure II.14	Masque optique pour la réalisation du moule des canaux microfluidiques. Les zones noires ne permettent pas le passage des rayonnements UV. La résine négative (SU-8, dans ce cas) ne sera donc pas réticulée dans ces zones et sera dissoute lors du développement.	69
Figure II.15	Structure de la réplique négative des canaux microfluidiques en SU-8 sur un substrat en silicium : (a) réservoir de l'entrée de la phase continue, (b) intersection de la branche de largeur 50 μm avec le canal de la phase continue, (c,e) zone de contact entre le canal de la phase continue et le canal de détection, (d) intersection du canal de la phase continue et de la branche de largeur 30 μm .	70
Figure II.16	Mesure de la hauteur du moule par profilométrie mécanique (Dektak).	71
Figure II.17	Système microfluidique en PDMS réalisé selon les procédures décrites.	72
Figure II.18	Dispositif avec microélectrodes placées en vis-à-vis.	73
Figure II.19	Schéma d'un substrat troué après l'étalement de la résine sur une tournette dans le cas où les trous n'ont pas été bouchés au préalable. Les zones en violet ne sont pas couvertes de résine ou le sont avec une résine non homogène.	74

Figure II.20	Masque optique pour réaliser les microélectrodes à intégrer dans le dispositif microfluidique.	75
Figure II.21	Image au microscope d'une microélectrode en or (blanc sur l'image à cause de l'intensité lumineuse élevée de l'éclairage) déposée sur un substrat en verre.	76
Figure II.22	Masque optique pour réaliser les microcanaux à structurer dans le dispositif microfluidique avec la zone des contacts électriques.	77
Figure II.23	Schéma décrivant le collage du substrat troué sur une couche de résine non réticulée.	78
Figure II.24	Image sous microscope optique d'un canal en SU-8 structuré sur un substrat en verre contenant des microélectrodes. On remarque que le canal et l'électrode sont bien alignés.	79
Figure II.25	Etapes principales du transfert d'une couche de résine par estampillage [II-19].	80
Figure II.26	Procédures utilisées pour assembler par estampillage deux substrats contenant des microélectrodes et des microcanaux.	81
Figure II.27	Roulette en Téflon pour transférer une couche de SU-8 sur un autre substrat [II-19].	82
Figure II.28	Schéma montrant le résultat du collage de deux substrats contenant des microstructures en SU-8 réticulée et en SU-8 non-réticulée réalisé à l'aide d'un coton-tige.	83
Figure II.29	Collage de deux substrats structurés en SU-8 par un film sec photosensible.	84
Figure II.30	Schéma d'un film sec (a) et du laminage (b).	85
Figure II.31	Images d'un film sec PerMX 3050 structuré et mal collé sur un substrat en verre.	86
Figure II.32	Film sec PerMX 3050 froissé après le développement.	87
Figure II.33	Images d'un film sec PerMX 3050 structuré sur un substrat en verre : (a) intersection en forme Y entre deux canaux microfluidiques, (b) repère d'alignement et (c, d) réservoirs fluidiques.	87
Figure II.34	Images MEB d'un film sec PerMX 3050 structuré sur un substrat en verre.	88
Figure II.35	Glissement survenu lors du collage de deux substrats contenant des structures en PerMX.	88

Figure II.36	Collage de deux substrats contenant des structures en PerMX avec des zones mal collées.	89
Figure II.37	Nouveau masque de la structure microfluidique prévu pour améliorer la qualité du collage du film de PerMX. Il contient une grille afin de réduire les surfaces en contact.	90
Figure III.1	Schéma représentatif d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes.	95
Figure III.2	Schéma d'un potentiostat.	95
Figure III.3	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	97
Figure III.4	Courbe courant-tension montrant la perturbation d'un système électrochimique non linéaire. La faible amplitude du signal de perturbation autour d'un point de polarisation permet d'obtenir une réponse linéaire du système.	97
Figure III.5	Dispositif expérimental de mesure d'impédance électrochimique par analyse spectrale en mode potentiostatique.	98
Figure III.6	Circuit équivalent de Randles modélisant un transfert de charge pur et le diagramme de Nyquist de son impédance. Chaque point sur le demi-cercle correspond à une fréquence différente. Le module de l'impédance à une fréquence donnée est égal à la longueur du vecteur allant du point d'origine (0,0) au point correspondant à la fréquence donnée. L'angle de ce vecteur avec l'axe des abscisses représente la phase de l'impédance φ .	100
Figure III.7	Dispositif de mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte.	104
Figure III.8	Exemple de calibration lors de la réalisation des expériences de caractérisation des particules isolantes à l'échelle millimétrique.	105
Figure III.9	Diagramme de Nyquist représentant l'impédance mesurée entre deux électrodes (100 μm x 150 μm) au contact de H_2SO_4 1 M. Les points correspondent aux valeurs de mesures expérimentales. La courbe verte est obtenue par un ajustement par un circuit $R_e + R_t // C_{dl}$ à l'aide du logiciel Simad.	107
Figure III.10	Schéma expliquant la relation mathématique entre ΔR_e et $\Delta Z _{100}$ sur le diagramme de Nyquist.	108
Figure III.11	Circuit R - C permettant de simuler des fluctuations de résistance d'électrolyte : $R_e = 500 \Omega$, $R_t = 700 \text{ k}\Omega$, $C_{dl} = 1,2 \text{ nF}$, $r_e = 200 \Omega$ en parallèle avec un interrupteur commandable.	109
Figure III.12	Mesure de l'impédance du circuit présenté dans la figure III.11.	110

Figure III.13	Acquisition temporelle des variations de $ Z _{100}$ lorsque l'interrupteur du circuit de la figure III.11 est commandé périodiquement (a) et variations correspondantes de R_e (b).	111
Figure III.14	Variations de $ Z _{100}$ en fonction de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte (H_2SO_4 1 M) dans un canal de section carrée de 100 μm de côté, des électrodes carrées de 100 μm de côté séparés de 100 μm . Courbe bleue : balayage à vitesse croissante. Courbe rouge : balayage à vitesse décroissante.	112
Figure III.15	Acquisitions temporelles du signal v_{R_e} mesuré sur une cellule électrochimique contenant deux électrodes en Pt de 5 mm de diamètre distantes de 20 mm (électrolyte 0,7 M H_2SO_4) à différentes fréquences d'échantillonnage. Signal d'excitation d'amplitude 30 mV _{c-c} . Ces acquisitions ont été enregistrées en l'absence de fluctuations d'origine électrochimique.	113
Figure III.16	Acquisitions du bruit de fond du système présenté à la figure III.15 avec (rouge) et sans (verte) papier d'aluminium (a), courbe bleue lorsque le signal d'excitation a une amplitude de 500 mV _{c-c} (b).	115
Figure III.17	La d.s.p. des trois signaux présentés à la figure III.16.	116
Figure III.18	Schéma représentatif de la structure d'un câble coaxial.	117
Figure III.19	Schéma montrant l'emplacement de la capacité parasite des câbles dans le circuit équivalent du système électrochimique.	118
Figure IV.1	Exemple expliquant le principe de la méthode des éléments finis : une approche pour calculer le périmètre d'un cercle peut se faire en calculant le périmètre d'un polygone à n côtés (éléments), pourvu que n soit suffisamment grand. Il suffit alors de connaître la longueur d'un segment de droite, problème beaucoup plus simple que celui de la longueur d'un arc de cercle. Plus n grand, plus la solution est précise.	123
Figure IV.2	(a) Champ de potentiel lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes face à face et (b) lignes de courant rectilignes.	130
Figure IV.3	Circuit équivalent d'un système électrochimique correspondant à un transfert de charge pur (valeurs données à titre d'exemple).	131
Figure IV.4	Diagramme de Nyquist de l'impédance simulée du circuit de la figure précédente. La boucle coupe l'axe des abscisses à 1 MHz et à 1 mHz pour des valeurs respectives de 10 et 1510 Ω .	131
Figure IV.5	Géométrie de la cellule électrochimique utilisée dans la thèse d'H. Bouazaze. Les lignes de courant dues à la différence de potentiel	132

	appliquée entre l'électrode et les parois du cylindre sont à l'intérieur du cylindre rouge.	
Figure IV.6	Comparaison entre la simulation (courbe rouge) par éléments finis et par collocation mathématique (courbe bleue) pour calculer la variation de la résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille isolante de diamètre 1 mm posée à la surface de l'électrode (a) et à une hauteur de 0,1 mm de l'électrode (b) lorsque la bille est déplacée le long d'un diamètre de l'électrode.	133
Figure IV.7	Géométrie du modèle utilisé. D est la distance entre les électrodes de diamètre d_e et d_p le diamètre de la bille. l_x , D et l_z représentent le volume du modèle (a); maillage utilisé (b).	135
Figure IV.8	Champs de (a) potentiel et (b) de courant en présence d'une bille isolante entre deux électrodes dans le plan y - z ($x = 0$).	135
Figure IV.9	Valeurs de R_e et ΔR_e en fonction de la position de la bille isolante selon l'axe vertical z en $y = 0$ et pour différentes valeurs de x ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm, $d_p = 6$ mm).	137
Figure IV.10	Valeurs de R_e et ΔR_e en fonction de la position de la bille sur l'axe y : balayage suivant l'axe z (plan $x = 0$) (a); balayage suivant l'axe y (plan $x = z = 0$) (b); $d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm, $d_p = 6$ mm.	138
Figure IV.11	Valeurs de $\Delta R_{e, \text{norm}}$ en fonction de la taille de la bille pour trois distances entre les électrodes ($D = 10, 15$ et 20 mm). Position de la bille au centre des électrodes ($x = y = z = 0$), $d_e = 5$ mm. En rouge, courbes ajustées en utilisant l'équation (IV.18) lorsque d_p est inférieur à $D/2$.	141
Figure IV.12	Variations de R_e (a) et de $\Delta R_{e, \text{norm}}$ (b) en fonction de la distance entre les électrodes pour des billes positionnées au centre des électrodes ($x = y = z = 0$), $d_e = 5$ mm. En rouge, courbes d'ajustement lorsque $d_p < D/2$. Valeurs de D et d_p en mm.	143
Figure IV.13	Variations de R_e et de $\Delta R_{e, \text{norm}}$ en fonction du diamètre de l'électrode pour une bille ($d_p = 6$ mm) positionnée en $x = y = z = 0$ ($D = 20$ mm).	144
Figure IV.14	Valeurs de ΔR_e en fonction de la position du centre des billes isolantes selon l'axe vertical Oz pour $y = 0$ et différentes valeurs de x ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm): (a) $d_p = 6$ mm, courbes rouges obtenues en utilisant l'équation (IV.21), (b) $d_p = 3$ mm, courbes rouges obtenue en utilisant l'équation (IV.22).	147
Figure IV.15	Allure du champ de densité de courant dans le plan y - z ($x = 0$), obtenue lorsqu'une différence de potentiel de 30 mV est appliquée entre les deux électrodes où est positionnée une bille plus	148

	conductrice que l'électrolyte de conductivité 28 S/m.	
Figure IV.16	Valeurs de R_e et ΔR_e en fonction de la position de la bille très conductrice de diamètre $d_p = 6$ mm sur l'axe vertical z en $x = y = 0$ ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm).	149
Figure IV.17	Variations de R_e en fonction de la conductivité de la bille de diamètre 6 mm positionnée en $x = y = z = 0$ entre deux électrodes ($d_e = 5$ mm, $D = 20$ mm). Le point rouge correspond à la valeur de la conductivité de l'électrolyte (28 S/m).	150
Figure IV.18	Géométrie représentant une section du canal de détection dans le dispositif microfluidique contenant des électrodes placées côte-à-côte espacées d'une distance D .	151
Figure IV.19	Distribution de la densité de courant dans le canal microfluidique en présence d'une microparticule isolante ($d_p = 50$ μ m) à la position $x = y = 0$, $z = l_z/2$ ($l_y = l_z = 100$ μ m, $d_x = D = 100$ μ m).	152
Figure IV.20	Variations de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la microparticule isolante ($d_p = 50$ μ m) le long de la direction Ox d'écoulement et à différentes hauteurs au-dessus des électrodes ($y = 0$).	153
Figure IV.21	Variations de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la microparticule isolante ($d_p = 85$ μ m) le long de la direction Ox d'écoulement et à différentes hauteurs au-dessus des électrodes ($y = 0$).	155
Figure IV.22	Variations de R_e et de ΔR_e en fonction de la position de la microparticule isolante ($d_p = 50$ μ m) le long de la direction Oy ($x = z = 0$).	155
Figure IV.23	Variations de R_e et de ΔR_e en fonction du diamètre de la microparticule isolante située au centre du microcanal ($x = y = z = 0$).	156
Figure IV.24	Variations de $\Delta R_{e,max}$ et de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la taille et de la position verticale d'une microparticule isolante placée au $x = y = 0$.	158
Figure IV.25	Estimation du diamètre de la microparticule à partir des mesures de $\Delta R_{e,max}$ ($x = y = 0$).	159
Figure IV.26	Valeurs de ΔR_e en fonction de la position des microparticules isolantes ($d_p = 50$ et 85 μ m) sur l'axe Ox lorsque $y = z = 0$. Les courbes rouges sont obtenues par l'équation (IV.28).	160
Figure IV.27	Valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la distance D entre les électrodes pour différentes valeurs de d_x (courbes vertes) et différentes valeurs	161

	de l_z (courbes bleues) en présence d'une microparticule de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ située à l'origine ($x = y = z = 0$). Les points rouges correspondent aux points maximaux des courbes.	
Figure IV.28	Valeurs de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de la distance D entre les électrodes pour différentes valeurs de d_x (courbes vertes) et différentes valeurs de l_z (courbes bleues) en présence d'une microparticule de diamètre $d_p = 25 \mu\text{m}$ située à l'origine ($x = y = z = 0$). Les points rouges correspondent aux points maximaux des courbes.	162
Figure IV.29	Valeurs de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de la hauteur l_z du canal (courbes bleues) et de la largeur l_y du canal (courbes vertes) en présence d'une microparticule de diamètre $d_p = 25 \mu\text{m}$ ou $50 \mu\text{m}$ située à l'origine ($d_x = D = 50 \mu\text{m}$).	163
Figure IV.30	Valeurs de ΔR_e en fonction de la position des microparticules isolantes de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ (a) et $d_p = 85 \mu\text{m}$ (b) suivant l'axe d'écoulement Ox ($y = z = 0$). Les courbes rouges correspondent aux électrodes côte-à-côte et les courbes bleues aux électrodes en vis-à-vis ($l_y, l_z = d_x = D = 100 \mu\text{m}$).	165
Figure IV.31	Valeurs de $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de la position des microparticules isolantes de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ (a) et $d_p = 85 \mu\text{m}$ (b) suivant l'axe d'écoulement Ox ($y = z = 0$). Les courbes rouges correspondent aux électrodes côte-à-côte et les courbes bleues aux électrodes en vis-à-vis ($l_y, l_z = d_x = D = 100 \mu\text{m}$).	166
Figure IV.32	Valeurs de ΔR_e et $\Delta R_{e,\text{norm}}$ en fonction de la taille des microparticules isolantes placées au centre du canal ($x = y = z = 0$). Les courbes rouges correspondent aux électrodes côte-à-côte et les courbes bleues aux électrodes en vis-à-vis ($l_y, l_z = d_x = D = 100 \mu\text{m}$).	167
Figure IV.33	Diagrammes de Nyquist en haute fréquence de l'impédance entre les 2 électrodes du système microfluidique pour les 2 configurations d'électrodes.	168
Figure V.1	Diagramme de Nyquist de l'impédance des deux électrodes à disque de 5 mm de diamètre immergées dans une solution 0,7 M H_2SO_4 dont la conductivité est égale à 28 S/m.	175
Figure V.2	Variations de v_{R_e} dues aux passages de billes de 10, 8, 6, 5 et 3 mm de diamètre tombées selon l'axe Oz entre les deux électrodes ($x = y = 0$).	176
Figure V.3	Transitoire $v_{R_e}(t)$ dû au passage d'une bille de 3 mm entre les deux électrodes. La courbe verte est obtenue par filtrage passe-bas numérique à 40 Hz.	177

Figure V.4	Variations de R_e dues aux passages entre les deux électrodes des billes de diamètre 10, 8, 6, 5 (courbes bleues) et 3 mm (courbe verte après filtrage). Les courbes rouges représentent les courbes théoriques calculées avec l'équation (V.1).	178
Figure V.5	Valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta R_{e,norm,max}$ en fonction du diamètre d'une bille isolante se trouvant en $x = y = z = 0$ ($d_e = 5$ mm et $D = 20$ mm). Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart-type de six mesures.	180
Figure V.6	Variations ΔR_e dues aux passages des billes de diamètre 6 mm (courbes bleues) lorsqu'elles touchent une des deux électrodes ($y = 7$ mm). Les courbes rouges représentent les transitoires théoriques obtenus par la simulation numérique (figure IV.10.a).	183
Figure V.7	Variations de R_e (courbe bleue) dues au passage d'une bille métallique de diamètre 6 mm entre deux électrodes immergées dans un électrolyte (H_2SO_4 0,7 M). La courbe rouge montre les variations de R_e calculées numériquement (figure IV.17).	184
Figure V.8	Diagramme de Nyquist de l'impédance en haute fréquence (a, b). La courbe rouge correspond à l'ajustement réalisé avec le circuit équivalent (c). Les paramètres d'ajustement sont : $R_e = 518 \Omega$, $R_t = 7523 \Omega$, $\alpha = 0,76$, $Q = 1,9 \times 10^{-8} \Omega^{-1} s^\alpha$, $\alpha' = 0,87$ et $Q' = 6,6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} s^{\alpha'}$.	186
Figure V.9	(a) Image d'une gouttelette de diamètre 86 μm et (b) transitoire expérimental des variations de la résistance d'électrolyte causées par le passage de cette gouttelette au-dessus les électrodes de mesure (courbe bleue). La courbe rouge correspond à l'ajustement réalisé avec l'équation (IV.28).	188
Figure V.10	Diamètre des gouttelettes calculé à partir des transitoires de R_e en fonction de leur diamètre estimé à partir des images.	189
Figure V.11	Acquisition temporelle de ΔR_e avant (courbe bleue) et après (courbe verte) un filtrage numérique de type passe-bas pour diminuer le bruit de fond.	190
Figure V.12	(a,b) Images du passage de gouttelettes d'huile A et B en forme de bouchon au-dessus des électrodes de mesure ; (c) acquisition temporelle des variations ΔR_e dues aux passages des bouchons.	191
Figure V.13	Enregistrements temporels de $\Delta Z _{100}$ correspondant aux passages de deux bulles d'air en forme de bouchon mesurés en utilisant deux paires d'électrodes distantes de 8 mm dans le canal microfluidique (courbes verte et bleue).	194

<i>Table I.1</i>	Expressions de la résistance hydraulique R_h pour différentes formes de la section d'un canal. Les valeurs numériques correspondent aux paramètres ($\eta = 1 \text{ m.Pa.s}$ (eau), $L = 1 \text{ mm}$, $a = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $b = 33 \text{ }\mu\text{m}$, $h = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $w = 300 \text{ }\mu\text{m}$) [I-9].	10
<i>Table V.1</i>	Paramètres obtenus par ajustement des courbes de la figure V.4 avec l'équation (V.1).	179
<i>Table V.2</i>	Vitesse des billes obtenues par ajustement des transitoires de R_e par l'équation (V.1), nombre de Reynolds, coefficient de traînée et vitesse terminale théorique des billes.	182

RESUME

L'objectif de ce travail est d'utiliser le bruit électrochimique comme technique alternative pour détecter et caractériser des particules (gouttelettes, bulles, cellules biologiques, ...) circulant dans un système microfluidique. La présence ou le passage de particules entre deux électrodes immergées dans un milieu conducteur entraîne une variation de la résistance de la solution entre les deux électrodes. Cette variation de la résistance d'électrolyte, R_e , qui est l'impédance en haute fréquence, s'explique par le fait que la présence des particules modifie le champ primaire de potentiel entre les deux électrodes. Elle dépend de la taille, de la forme, de la position et du nombre de particules. Pour étudier l'influence de ces différents paramètres, un modèle théorique appuyé par des simulations numériques a été réalisé pour deux configurations d'électrodes, l'une à une échelle millimétrique avec deux électrodes à disque de diamètre 5 mm positionnées face à face, l'autre avec deux électrodes carrées de côté 100 μm positionnées côte à côte dans un canal microfluidique. Pour confirmer ces résultats, les variations temporelles de R_e dues au passage de billes, de gouttelettes d'huile et de bulles d'air ont été mesurées en utilisant la technique du bruit électrochimique développée au LISE et étendue dans ce travail aux électrodes micrométriques. Le bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux permet de valider la technique de mesure employée pour caractériser ces entités de taille allant de plusieurs millimètres à des dizaines de micromètres. Cette étude a permis d'identifier la taille des particules détectables pour une configuration et dimension d'électrodes données. Le travail se poursuit pour diminuer la taille du canal microfluidique et des électrodes afin de pouvoir caractériser des objets de taille allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres comme les substances biologiques telles que des cellules ou des bactéries.

Mots-clés : bruit électrochimique, impédance, microfluidique, modélisation, caractérisation, microparticules.

ABSTRACT

This work is aimed at assessing the possibility to use the electrochemical noise technique in miniaturized systems as an alternative technique to detect and characterize particles (droplets, bubbles, biological cells...). The presence or the passage of a particle between two electrodes immersed in a conductive solution, leads to a change in the electrolyte resistance, R_e , measured between these electrodes, which represents the impedance of the system at high frequency. This variation is explained by the fact that the presence of the particle modifies the potential and current fields between the electrodes. It depends on the size, form, position and number of particles between the electrodes. Numerical simulations have been developed in this work to study the influence of these different parameters on the R_e value in two different geometries, one with electrodes of millimetric size, the other with microelectrodes inserted in a microfluidic channel. The variations of R_e in time due to the passages of spheres of millimetric size as well as oil droplets and air bubbles of micrometric size between the electrodes have been measured using a specific home-made electronic device. An excellent agreement was obtained between the experimental and calculated R_e values at both scales. The future work will consist in the characterization of smaller objects (from 100 nm to 10 μm) as biological substances or bacteria in smaller microfluidic devices.

Key-words: electrochemical noise, impedance, microfluidic, modeling, characterization, microparticles.